

INFRAROT - MULTIPHOTONENANREGUNG
GROSSER MOLEKÜLE ZU ELEKTRONISCHER
LUMINESZENZ

Dissertation

der
Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Herbert Lamprecht
aus München

München, 16. Januar 1985

INFRAROT - MULTIPHOTONENANREGUNG
GROSSER MOLEKÜLE ZU ELEKTRONISCHER
LUMINESZENZ

Dissertation

der
Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Herbert Lamprecht
aus München

München, 16. Januar 1985

1. Berichterstatter: Prof. Kompa
 2. Berichterstatter: Prof. Schrötter
- Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1985

Zusammenfassung

Das Leuchten der Moleküle OsO_4 und CrO_2Cl_2 nach Laseranregung ist ein bekanntes Phänomen. Trotzdem sind bisher nur Teilaspekte bekannt, die eine Lösung dieses Problems nicht schlüssig anbieten. In der vorliegenden Arbeit wird die Lumineszenz beider Moleküle nach Ultraviolett- und Infrarotanregung systematisch untersucht.

Dabei werden die zum Leuchten führenden Mechanismen ebenso geklärt wie die Vorgänge der Dissoziation zu angeregten Atomen. Rückschlüsse auf die Vielphotonenabsorption im Molekül erlaubt der Vergleich von UV- und IR-Anregung. Damit werden Prozesse der Schwingungsanregung im Grundzustand der Moleküle verdeutlicht.

Die Betrachtung von OsO_4 konzentriert sich mehr auf die Primärprozesse der Lumineszenz, von CrO_2Cl_2 mehr auf die Dissoziation in kleinste Bruchstücke. Durch die Ähnlichkeit der Moleküle ergänzen sich die Ergebnisse.

Die breiten, strukturlosen Spektren von OsO_4 über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich lassen keine direkten Rückschlüsse auf die leuchtende Spezies zu. Erst die Bestimmung der Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen mit einer dafür neu entwickelten Meßmethode ermöglichen eine stärkere Eingrenzung: Durch die überthermische Geschwindigkeit ist gesichert, daß ein Bruchstück luminesziert. Enthalpiedaten identifizieren OsO_2 als einzig mögliches leuchtendes Teilchen. Die inverse elektronische Relaxation scheidet als Mechanismus aus.

Die Untersuchung der Lumineszenzprozesse im Detail ermöglicht es, die Form der Anregungsspektren auf die Lebensdauer der beteiligten Übergänge zurückzuführen. Der exponentielle Zerfall unter Stößen erfolgt für jede Wellenlänge jedoch verschieden. Dadurch sind die Spektren einer zeitlichen Entwicklung unterworfen und der Gesamtzerfall ohne spektrale Auflösung entsprechend kompliziert. Die Zerfallskonstanten werden durch den Abstand der entsprechenden Zustände von Zerfallskanälen bestimmt, die zu nichtangeregten Bruchstücken führen.

Nach Form der Spektren und Zerfall können drei Arten der Lumineszenz unterschieden werden, die eindeutig verschiedenen Prozessen zugeordnet sind. Die Untersuchung hierzu erfolgt in einem Meßaufbau, der erstmals die Beobachtung der Lumineszenz über drei Größenordnungen der Laseranregungsdichte bei einem Laserschuß ermöglicht.

Mit zunehmendem Energiefluß der Laserstrahlung ergibt sich ein linearer, ein quadratischer und ein gesättigter Leuchtprozeß. Dies gilt für UV- und IR- Anregung. Bei der Anregung mit dem CO_2 -Laser ist dem ganzen noch die Charakteristik der Vielphotonenanregung überlagert. Aus dem Vergleich mit anderen Messungen wird das Vielphotonenabsorptionsspektrum bei verschiedenen Laserenergieflüssen rekonstruiert. Bisher war bei der Aufnahme des Multiphotonenabsorptionsspektrums nur eine Mittelung über alle Moleküle in der Zelle möglich. Jetzt werden ausschließlich die Moleküle betrachtet, die wirklich bis zur Dissoziationsschwelle gelangen. Erstmals konnte der Verlust der Selektivität und die Annäherung an das Einphotonenabsorptionsspektrum mit zunehmendem Laserenergiefluß gezeigt werden. Neu ist auch die Bestimmung einer relativen Quantenausbeute in Abhängigkeit von der CO_2 -Laserfrequenz für Lumineszenz- und Anregungsprozeß. Absolute Zahlen für die Quantenausbeute liegen für feste Anregungsfrequenzen im IR und UV vor. Daraus lassen sich strahlende und nichtstrahlende Lebensdauern bestimmen.

Neben der Klärung des Grundprozesses der Lumineszenz werden noch viele Einzelheiten der Vorgänge im Molekül aufgedeckt und in Zusammenhang gebracht.

Die Entstehung ein- oder zweiatomiger Bruchstücke wird am CrO_2Cl_2 studiert. Für die Erzeugung von CrO und Cr kann eine chemische Reaktion zwischen zwei angeregten dreiatomigen Bruchstücken verantwortlich gemacht werden. Im Stoß zwischen ihnen wird Energie umverteilt, die dann eine Dissoziation in noch kleinere, angeregte Teilchen bewirkt. UV- und IR-Anregung unterscheiden sich dabei nicht, da sie beide die gleiche Vorstufe CrO_2 bereitstellen. Die Reaktion läuft entsprechend ab.

Die Bruchstücke sind danach in höheren Zuständen stärker besetzt als in niedrigen. Diese Besetzungsinversion wird für Chromatome nachgewiesen und führt zur Verstärkung in einem Resonator.

Die für beide Moleküle beobachtete Dissoziation in angeregte Fragmente kann für weitere Experimente ausgenützt werden. Insbesondere ist dabei von Interesse, wie der Zerfall ähnlicher Moleküle in der Nähe einer Oberfläche abläuft. Die bei hohen Drücken beobachteten Abscheidungen lassen erwarten, daß die untersuchten Moleküle ebenso wie strukturell ähnliche (z.B. SiF_4 , $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$) für Laserchemie an der Oberfläche durch Erzeugung von Radikalen und anschließenden Reaktionen mit der Umgebung sehr gut geeignet sind. Neben der Herstellung von katalytisch aktiven Oberflächen ist auch eine für bestimmte Elemente selektive Abscheidung möglich.

Durch die Kenntnis der Vorgänge in der Gasphase wird ein neuer Zugang zur Laserchemie an Oberflächen erwartet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0005

Inhaltsverzeichnis:

I.	1. Einleitung	1
	2. Moleküle OsO_4 und CrO_2Cl_2	4
II.	Theorie	10
	1. Multiphotonenanregung	10
	2. Inverse elektronische Relaxation	13
III.	Experimenteller Aufbau	15
	1. Überblick	15
	2. Laser und Linsen	15
	3. Zelle und Gasversorgung	17
	4. Optisches Nachweissystem	19
	4.1. Spektren	21
	4.2. Energieflußabhängigkeit	23
	4.3. Flugzeitanordnung	29
	4.4. Intracavity-Messung	31
IV.	Ergebnisse OsO_4	33
	1. Anregung	33
	1.1. Spektren	34
	1.2. Energieflußabhängigkeit	38
	1.3. Druckabhängigkeit	55
	2. Zerfall	58
	2.1. Spektren	58
	2.2. Energieflußabhängigkeit	66
	2.3. Lebensdauer und Quantenausbeute	71
	a. Quantenausbeute	74
	b. Lebensdauer	83
	3. Flugzeit	87
	4. Diskussion OsO_4	93
	4.1. Lumineszenzprozeß	93
	4.2. IR-Multiphotonenanregung	99

V.	Ergebnisse CrO_2Cl_2	101
1.1.	Allgemeines	101
1.2.	Energieflußabhängigkeit	106
1.3.	Druckabhängigkeit	108
1.4.	Zerfall	110
1.5.	Intracavitymessung	113
a.	Pumpleistung	114
b.	Dichte	114
c.	Passive Elemente im Resonator	117
2.	Diskussion CrO_2Cl_2	118
A	Anhang	
A.1.	Linsenfehler (Kaustik)	124
A.2.	Analyse von Flugzeitmessungen	130

I. Einführung

Die Moleküle Osmiumtetroxid (OsO_4) und Chromylchlorid (CrO_2Cl_2) zeigen nach Anregung mit gepulsten Lasern im ultravioletten wie im infraroten Spektralbereich eine Lumineszenz im Sichtbaren. Damit gehören sie zu den Molekülen, in denen Anregungsvorgänge durch optische Nachweismethoden beobachtet werden können. Sie sind hervorragende Modellsubstanzen für das Studium der Wechselwirkung eines starken elektromagnetischen Feldes mit einem Molekül. Besonders wichtig ist dabei das Studium der Vielphotonenabsorption und die Erklärung der Lumineszenzprozesse.

Vielphotonenabsorption wurde schon bald nach der Herstellung der ersten Laser beobachtet. Zunächst wurden Messungen von Bordé /1/ an gasförmigen Ammoniak (NH_3) durchgeführt. Dabei beobachtete er eine Lumineszenz im Sichtbaren, die er auf ein Aufheizen durch die Laserstrahlung zurückführte /2/. Bald folgten Versuche mit BCl_3 /3/, in denen Stöße unter den Molekülen für die Anregung verantwortlich gemacht wurden /4/. Mit Zunahme der Leistungsfähigkeit der CO_2 -Laser konnten noch weitere Moleküle in der Gasphase angeregt werden (SiF_4 , CCl_2F_2 , .../5/). Aus der Vielzahl der Ergebnisse kristallisierte sich bald die Vorstellung vom schwingungsmäßigen "Quasikontinuum" heraus /6/, aus der sich eine Modellbeschreibung der Vielphotonenabsorption entwickelte. In dieser Zeit wurde auch die Möglichkeit der isotopenselektiven Anregung durch Infrarotstrahlung für BCl_3 , SF_6 und später auch OsO_4 demonstriert /7,8,9/.

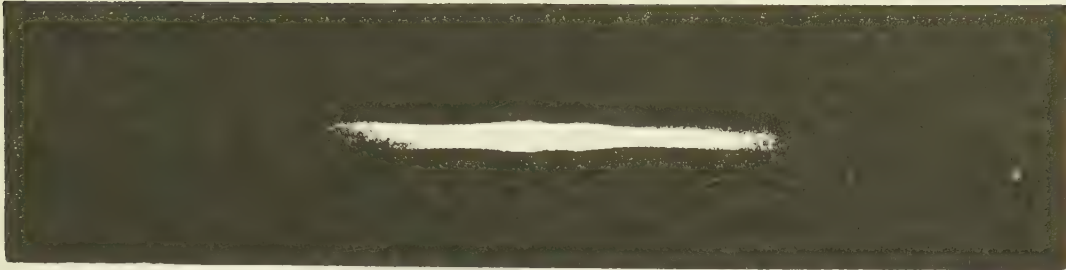
Die Modelle über die Vielphotonenabsorption sind mittlerweile recht weit ausgebaut /10-15/, erfordern jedoch noch weitere experimentelle Messungen. Diese können aus dem Vergleich von UV- und IR-Anregung der Moleküle OsO_4 bzw. CrO_2Cl_2 bei gleicher absorbierten Energie und gleicher Emission gewonnen werden. Insbesondere ist es wichtig, Multiphotonenabsorptionsspektren zu bestimmen. Aus der herkömmlichen IR-Spektroskopie sind Einphotonenabsorptionsspektren bekannt. Sie beschreiben die Absorption des ersten Schwingungsquants. Mit zunehmender Anregung kommt jedoch die Anharmonizität des elektronischen Grundzustandes zum Tragen. Die Energiedifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Schwingungszuständen nimmt ab. Das heißt, ein Schwingungsquant, das für den ersten Schritt optimal paßt, läuft aus der Resonanz für die folgenden Schritte. Wie ein solches Multiphotonenspektrum aussieht, wird in Kapitel IV.1.2.c gezeigt.

Die Lumineszenzprozesse sind bisher ebenfalls noch nicht geklärt. Erste Lösungsvorschläge machten dafür eine Dissoziation des ursprünglichen Moleküls in leuchtende Bruchstücke verantwortlich /16/. Doch bald wurde diese Möglichkeit verworfen und der Prozeß der inversen elektronischen Relaxation für die IR-Vielphotonenanregung vorgeschlagen. /17/. Danach soll eine Kopplung zwischen dem hoch schwingungsangeregten Grundzustand und einem elektronisch angeregten Zustand stattfinden. Die Schwingungsenergie wird in elektronische Energie umgewandelt. Der elektronische Zustand zerfällt wieder und sendet dabei das beobachtete Photon im Sichtbaren aus. Bei diesem Vorgang dissoziiert das Molekül nicht. Beide Möglichkeiten des Lumineszenzprozesses stehen nebeneinander und ein stichhaltiger Beweis für einen der beiden fehlt. Er wird in Kapitel IV.4. gegeben.

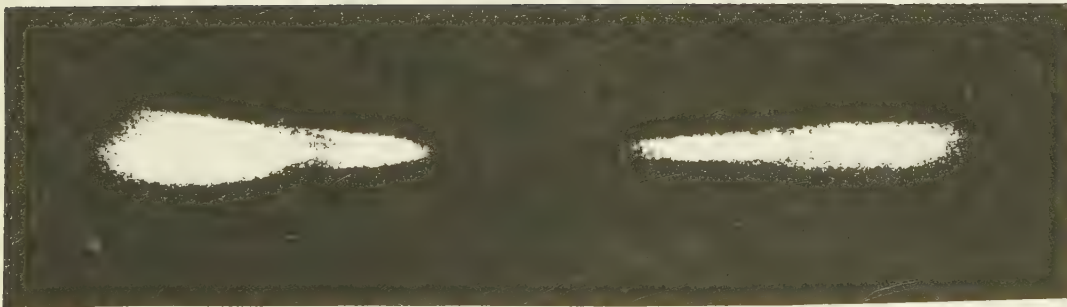
Bei anderen Molekülen wie z. B. Eisencarbonyl oder Schwefelhexafluorid ist bekannt, daß sie durch Laserstrahlung hoher Intensität in Bruchstücke bis zum einzelnen Atom zerlegt werden können. Der Vorgang wird für OsO_4 und Cr_2Cl_2 ebenfalls nachgewiesen. Die Bedingungen hierfür werden in Kapitel V.1. aufgestellt. Mit den Molekülen geschieht dabei folgendes: Durch die Laserstrahlung werden angeregte Fragmente und Radikale in hoher Konzentration erzeugt, die untereinander reagieren. Dabei entstehen sogar Atome in invertierten Zuständen, die im Resonator Verstärkung zeigen. Damit wird die Dynamik des Zerfalls bis zu den kleinsten Bruchstücken verfolgbar.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Lumineszenzprozeß in OsO_4 und CrO_2Cl_2 nach Laseranregung zu klären. Dabei werden die Vorgänge im Molekül studiert. Insbesondere gilt die Aufmerksamkeit der Infrarotvielphotonenanregung. Die Beobachtung der Reaktionen der angeregten Moleküle und ihrer Bruchstücke trägt zu einem Verständnis der Laserchemie bei.

Photographie der Lumineszenz von OsO_4 nach Fokussierung von UV- und IR-Laserstrahlung



UV-Laseranregung



IR-Laseranregung

I.2. Die Moleküle Osmiumtetroxid (OsO_4) und Chromylchlorid (CrO_2Cl_2)

In diesem Abschnitt werden die physikalisch-chemischen, und spektroskopischen Daten über die Moleküle zusammengestellt.

OsO_4 ist bei Zimmertemperatur eine feste Substanz mit einem Dampfdruck von 5,5 mbar. CrO_2Cl_2 liegt unter diesen Bedingungen in flüssiger Form mit Dampfdruck 19,2 mbar vor.

Im mikroskopischen Aufbau sind OsO_4 und CrO_2Cl_2 fünfatomige Moleküle mit tetraedrischer bzw. quasi-tetraedrischer Grundstruktur. Im Zentrum sitzt das Übergangsmetall und an den Ecken die übrigen Atome.

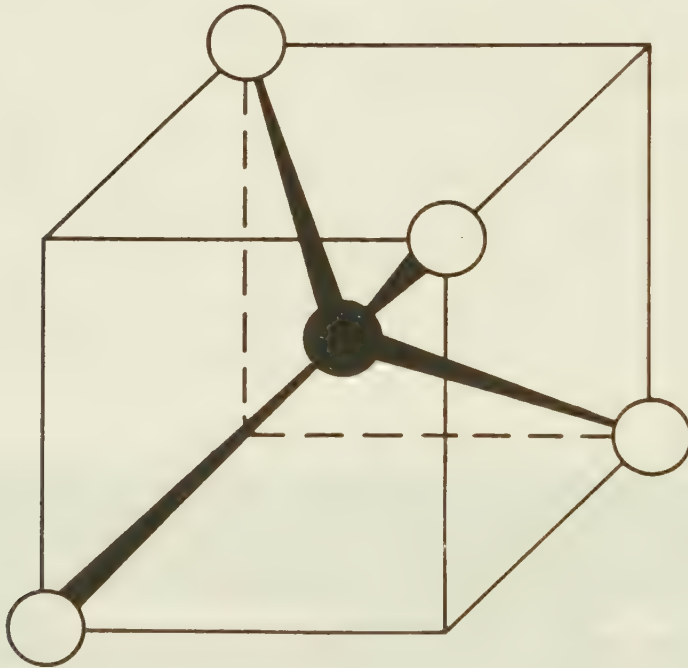


Abb. 1: Modell eines tetraedrischen Moleküls

Ihre Symmetrieeigenschaften sind durch die Zugehörigkeit zu den Punktgruppen T_d für OsO_4 und C_{2v} für CrO_2Cl_2 gekennzeichnet. Sie zeigen starke erlaubte Dipolübergänge in ihren elektronischen Spektren. Die Entartung der Energieniveaus wird durch die Liganden teilweise aufgehoben. In einer "extended Hückel"-Berechnung konnte diese Aufspaltung

für OsO₄ nachgewiesen und entsprechenden Übergängen zugeordnet werden /18/. Einzelheiten über den niedrigsten elektronisch angeregten Zustand sind /19/ zu entnehmen. Eine Bandenstruktur wurde nicht oder nur schwach ausgeprägt beobachtet /18, 20/.



Frequenz	Oszillatorstärke	Übergang
33500 cm ⁻¹	0,041	1t ₁ → 2e
41500 cm ⁻¹	0,108	3t ₂ → 2e
48140 cm ⁻¹	0,009	2a ₁ → 2e
63620 cm ⁻¹	0,134	2t ₂ → 2e
73960 cm ⁻¹	0,970	
85620 cm ⁻¹	0,356	

Tab. 1: Elektronische Übergänge und Oszillatorstärken für OsO₄

Entsprechendes gilt auch für CrO₂Cl₂ /21-23/:

Frequenz
16970 cm ⁻¹
17281 cm ⁻¹
22727 cm ⁻¹

Tab. 2: Elektronische Übergänge für CrO₂Cl₂

Die gemessenen Absorptionsspektren in diesem Bereich zeigen die Abbildungen 2a für OsO₄ und 2b für CrO₂Cl₂.

Die für die UV-Anregung verwendeten KrF- und XeCl- Excimerlaser werden mit den Wirkungsquerschnitten entsprechend Tabelle 3 absorbiert.

	OsO ₄	CrO ₂ Cl ₂
λ = 308 nm	2,6·10 ⁻¹⁸ cm ²	7,9·10 ⁻¹⁸ cm ²
λ = 248 nm	9,9·10 ⁻¹⁸ cm ²	5,4·10 ⁻¹⁸ cm ²

Tab. 3: Absorptionsquerschnitte von CrO₂Cl₂ und OsO₄ für KrF- und XeCl-Excimerlaser-Anregung

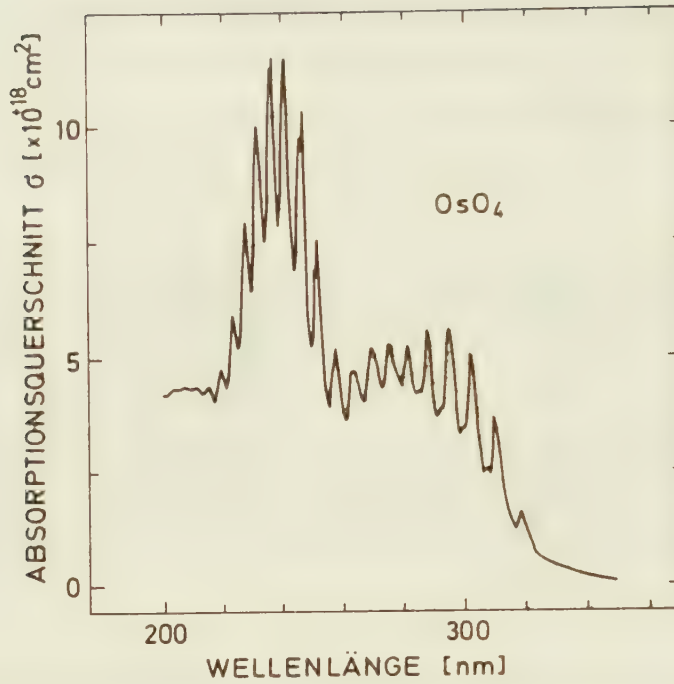


Abb. 2a: UV-Absorptionsquerschnitt für OsO_4

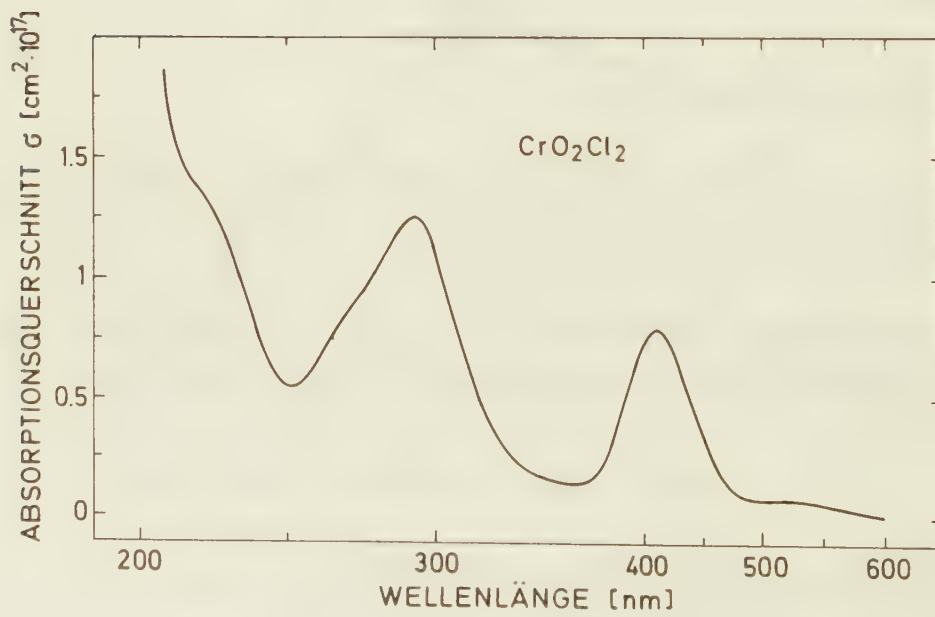


Abb. 2b: Absorptionsquerschnitt im UV und Sichtbaren für CrO_2Cl_2

Neben den elektronischen Zuständen werden auch die Schwingungszustände der Moleküle betrachtet.

OsO_4 besitzt vier Normalschwingungen /24,25/.

ν_1	965 cm^{-1}	symmetrische Streckschwingung
ν_2	333 cm^{-1}	Biegeschwingung
ν_3	960 cm^{-1}	antisymmetrische Streckschwingung
ν_4	329 cm^{-1}	Biegeschwingung

Tab. 4: Frequenzen der Normalschwingungen in OsO_4

Im Experiment werden die ν_1 und ν_3 Streckschwingungen in OsO_4 angeregt.

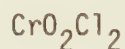
Weitere spektroskopische Daten sind in Tabelle 5 aufgeführt /26/.

OsO_4

Anharmonische Konstanten	$X_{31} = -2 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$
	$X_{32} = 0 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$
	$X_{33} = -2,98 \text{ cm}^{-1}$
	$X_{34} = -0,7 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$
Rotationskonstante	$B = 0,14 \text{ cm}^{-1}$
Corioliskonstanten	$\xi_1 = 0$
	$\xi_2 = 0$
	$\xi_3 = 0,13$
	$\xi_4 = 0,37$
Dipolmoment	$\mu_{01} = 0,17 \pm 0,02 \text{ D}$

Tab. 5: Spektroskopische Daten von OsO_4

Durch eine zusätzliche Atomsorte in CrO_2Cl_2 gegenüber OsO_4 wird die Entartung der Schwingungen aufgehoben. Es stehen 9 Normalschwingungen zur Verfügung /27-29/.



ν_1	991 cm^{-1}	CrO	symmetrische Streckschwingung
ν_2	470 cm^{-1}	CrCl	symmetrische Streckschwingung
ν_3	356 cm^{-1}	CrO_2	Biegeschwingung
ν_4	140 cm^{-1}	CrCl_2	Biegeschwingung
ν_5	224 cm^{-1}		
ν_6	1002 cm^{-1}	CrO	antisymmetrische Streckschwingung
ν_7	215 cm^{-1}		
ν_8	503 cm^{-1}	CrCl	antisymmetrische Streckschwingung
ν_9	257 cm^{-1}		

Tab. 6: Frequenzen der Normalschwingungen in CrO_2Cl_2

Bei den Messungen werden die CrO-Streckschwingungen ν_1 und ν_6 zur Anregung von CrO_2Cl_2 benützt.

In Abbildung 3 sind die IR-Spektren der Moleküle im verwendeten Wellenlängenbereich dargestellt.

Aus den Spektren ist ersichtlich, daß die Absorption im IR mit dem Abstimmbereich des CO_2 -Lasers zusammenfällt. Eine Anregung der Schwingungen ist deshalb ohne Schwierigkeit möglich.

Auch im UV sind die Absorptionsquerschnitte (Tab. 3) für eine Anregung mit Excimerlasern geeignet.

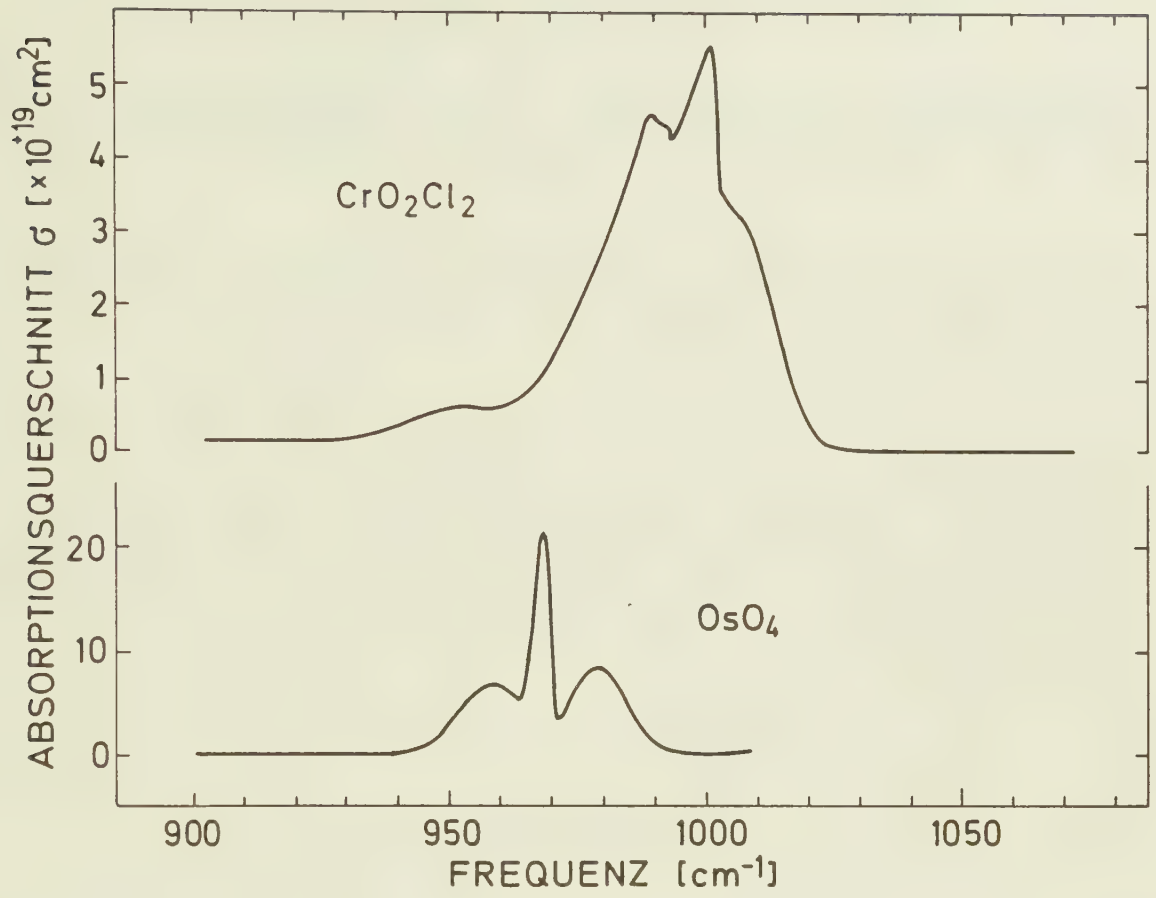


Abb. 3: IR-Spektren der Moleküle OsO_4 und CrO_2Cl_2

II. Theorie

1. Grundsätzliches zu IR-Vielphotonenprozessen

Die Vielphotonenanregung und Dissoziation mehratomiger Moleküle hat sich für eine theoretische Beschreibung als schwierig erwiesen. Die derzeit vorhandene Theorie beschreibt die Effekte nur halbquantitativ /30,31/.

Die Vorgänge im Molekül bei der Vielfachabsorption von Schwingungsquanten werden dabei in vier Bereiche unterteilt:

Der Bereich I ist charakterisiert durch einen mehrstufigen resonanten Anregungsprozeß in niedrigen Schwingungsniveaus. Er wurde u.a. von Larsen /32,33/ diskutiert. Durch die auftretende anharmonische Frequenzverschiebung nimmt der Abstand aufeinander folgender Schwingungszustände ab. Die Verstimmung von der beim ersten Schritt optimalen Frequenz beträgt durch die Anharmonizität

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{2} (v_1 - 1) \Delta\nu_{\text{anh}}$$

wobei v_1 die maximal erreichten Schwingungsquantenzahl ist.

Sie kann z.B. durch die Verbreiterung der Übergänge durch ein starkes Feld $\underline{E}$ ausgeglichen werden:

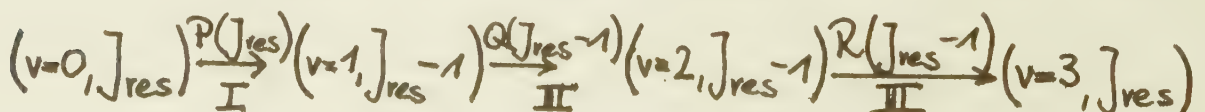
$$\Delta\nu_{\text{br}} = \mu_{v,v+1} \cdot \underline{E} / h \cdot c$$

Daraus würde sich eine Laserintensität I von

$$I \approx \frac{c}{8\pi} [\Delta\nu_{\text{anh}} \cdot h \cdot (v_1 - 1) / 2\bar{\mu}]^2$$

ergeben mit $\bar{\mu}$ dem mittleren Dipolmoment der Übergänge $v=0 \rightarrow v=1 \rightarrow \dots \rightarrow v=v_1$ /34/.

Eine weitere Möglichkeit zur Überwindung der Anharmonizität ist durch die Rotationsenergie des Moleküls gegeben. Bei einem Übergang



würde sie zum Ausgleich beitragen. Voraussetzung dafür ist

$$2B \cdot J_{\text{res}} = 2 \omega_i X_{ii} = \Delta v_{\text{anh}}$$

mit B der Rotationskonstanten und X_{ii} der Anharmonizität der i -ten Mode /35/.

Je nach Eigenart des Moleküls kommen noch weitere Kompensationsmöglichkeiten in Betracht wie z.B. die anharmonische Aufspaltung für entartete Schwingungszustände. In diesem Bereich kann die Anregung (isotopen-)selektiv erfolgen.

Mit steigender Energie nimmt die Zustandsdichte durch das rasch größer werdende Volumen des zugänglichen Phasenraums zu. Die Zahl der möglichen Kombinationsschwingungen benimmt sich ebenso /34/. Dieses Verhalten bestimmt den Übergang zum Bereich II, dem Quasikontinuum (Q.C.). Eine Abschätzung für den Übergang liefert die Beziehung zwischen Zustandsdichte $\rho(E)$ bzw. mittlerem Abstand zwischen benachbarten Niveaus $D(E)$ und Laserlinienbreite Δv_l

$$D(E) = [\rho(E)]^{-1} < h\Delta v_l$$

Das Q.C. ist immer noch strukturiert, die Übergänge sind aber nicht mehr notwendig resonant wie im Bereich I.

Sie können durch Ratengleichungen beschrieben werden /36/.

$$\frac{dW}{dt} = \sigma_n^a \cdot I \cdot W_{n-1} + \sigma_n^e \cdot I \cdot W_{n+1} - (\sigma_{n+1}^a + \sigma_{n-1}^e) \cdot I \cdot W_n - \sigma_n^{\text{diss}} W_n$$

mit I als Laserintensität, W_n als Wahrscheinlichkeit, sich ~~n~~_n über dem Ausgangsniveau zu befinden, σ_n^e und σ_n^a als Wirkungsquerschnitte der Absorption bzw. stimulierten Emission und σ_n^{diss} als Wirkungsquerschnitt der Reaktion. Aus dieser Gleichung ist das typische Verhalten der Moleküle im Q.C. ersichtlich, die lineare Abhängigkeit von der Laserintensität. Zusammen mit der Verteilung der Energie auf viele Freiheitsgrade durch Kombinationsschwingungen wurde dieses Verhalten in /37,38/ nachgewiesen.

Bei hohen Intensitäten ist es möglich, daß mehratomige Moleküle das Quasikontinuum erreichen, obwohl die Absorptionsquerschnitte für die Übergänge klein sind. Die dabei angesammelte Energie kann in der Größenordnung der Dissoziationsenergie liegen. Wird sie überschritten, ist ein Aufbrechen des Moleküls in Fragmente möglich. Das geschieht im Bereich III, dem Bereich der kontinuierlichen Absorption oberhalb der Dissoziationsenergie. Die Reaktion geschieht nicht spontan, da nur ein kleiner Teil des Phasenraumes zur sofortigen Dissoziation führt. Das Molekül bewegt sich zunächst im Phasenraum, bis es den Reaktionskanal findet. Dieses Verhalten ist in der RRKM Theorie aufgezeigt, die in diesem Bereich anwendbar ist /39/.

Die einfachste Version, das Kasselmodell, gibt die Reaktionsrate k für Dissoziation mit

$$k = \omega_0 \cdot \frac{n! (n-m+N-1)!}{(n-m)! (n+N-1)!}$$

an, wobei m die minimale Zahl der absorbierten Photonen, die für eine Reaktion benötigt wird, N die Zahl der Normalschwingungen, ω_0 eine typische Schwingungsfrequenz und n die Zahl der absorbierten Photonen ist.

Liegt nach der Fragmentierung wieder ein mehratomiges Molekül vor, so kann es weiter an dem Vielphotonenprozeß teilnehmen, Voraussetzung ist eine Dissoziationsrate von mindestens $2 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$, damit das Bruchstück bereits während des Laserpulses von $5 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ Dauer vorliegt. Das Fragment bekommt dabei meist vom angeregten Molekül so viel Energie übertragen, daß es sich bereits im Q.C. befindet und leicht weiter angeregt werden kann. Wenn die angeregte Bindung im Molekül und im Bruchstück vorliegt, geschieht das mit der gleichen resonanten Frequenz. Die weitere Anregung stellt den Bereich IV dar.

Mit diesen vier Bereichen liegen Grundzüge eines Modelles einer sehr komplizierten Wechselwirkung eines Feldes mit einem Quantensystem vor.

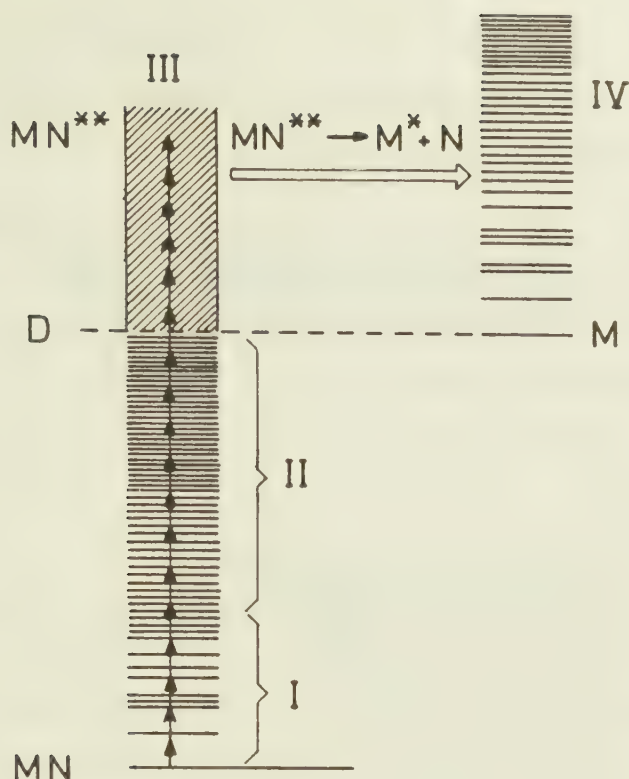


Abb. 4: Modell der möglichen Prozesse bei der Vielphotonenanregung eines mehratomigen Moleküls:

- Bereich I - resonante Anregung niedriger Schwingungsniveaus;
- Bereich II - Anregung hochangeregter Zustände im Q.C.;
- Bereich III - monomolekularer Zerfall der Moleküle über der Dissoziationsgrenze;
- Bereich IV - nachfolgende Anregung von Fragmenten

2. Inverse elektronische Relaxation

Der Prozeß der inversen elektronischen Relaxation (IER) bezeichnet die Kopplung eines hoch schwingungsangeregten Grundzustandes an einen elektronisch angeregten Zustand mit kleiner Schwingungsquantenzahl. Bei gleicher Gesamtenergie wird bei diesem Vorgang die Schwingungsenergie in elektronische Energie umgewandelt. Bildlich gesprochen heißt das: Die sich heftig bewegendenden Atome kommen fast zur Ruhe, dafür gelangt ein Elektron auf eine höhere Bahn.

Voraussetzung ist, daß der elektronische Zustand unterhalb der Dissoziationsschwelle des Moleküls liegt. Nur dann kann eine Kopplung stattfinden.

Die Kopplung bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit p wird durch das Verhältnis der Zustandsdichten ρ definiert

$$p \sim \frac{\rho_{\text{elektronisch angeregter Zustand}}}{\rho_{\text{elektronischer Grundzustand}}}$$

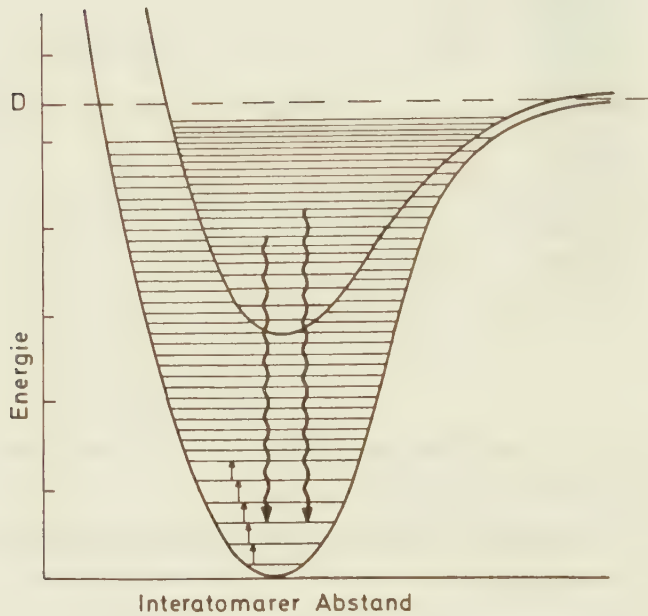


Abb. 5: Darstellung der IER in einem Energiediagramm

Mit der Zahl der zur Verfügung stehenden Schwingungsmoden nimmt die Zustandsdichte im Grundzustand zu. Entsprechend unwahrscheinlicher wird der Prozeß /40,41/. Der Vorgang wird nur bei nicht zu großen Molekülen erwartet.

Die Energie im Grundzustand wird durch viele (ca. 20-30) IR-Photonen bereitgestellt. Nach der Kopplung und dem Übergang kann der elektronisch angeregte Zustand zerfallen und dabei leuchten. Durch den Prozeß werden also viele IR-Photonen in ein Photon im sichtbaren Wellenlängenbereich umgewandelt. Außerdem wird durch den Zerfall eine Umkehr des Vorgangs verhindert.

Der beschriebene Prozeß wurde im Experiment bereits für Moleküle wie z.B. F_2CO oder SO_2 angenommen /42-45/.

III. Experimenteller Aufbau

1. Überblick

Die Untersuchung der Lumineszenz von OsO_4 - bzw. CrO_2Cl_2 -Molekülen nach Anregung mit einem UV- oder IR-Laserbündel erfolgt in einem Zellexperiment. Der Laserstrahl wird durch eine Linse in die Zelle fokussiert und das Leuchten der Moleküle senkrecht dazu beobachtet. Je nach Untersuchungsmethode gilt das Interesse dem gesamten Intensitätsverlauf (Prozessbestimmung) oder nur Teilbereichen (Spektren-, Flugzeitbestimmung).

Zur Abbildung der Lumineszenz dienen Linsen oder Linsensysteme, die für Maßstäbe von 1:1 bis 1:10 justiert sind.

Der Nachweis des Lichts erfolgt mit einem zweidimensionalen Diodenfeld (OSA) oder einem Photomultiplier. Der Photomultiplier wird ausschließlich zur Bestimmung von Zeitverläufen eingesetzt. Die OSA ist für zeitlich integrierte und gepulste Messungen verwendbar. Die Ergebnisse liegen elektronisch gespeichert vor und können digital oder analog für die Auswertung weiterverarbeitet werden. Einen schematischen Überblick gibt Abbildung 6. Im folgenden werden die Komponenten einzeln beschrieben.

2. Laser und Linsen

2.a Excimer-Laser

Zur Erzeugung der Anregungsstrahlung im UV wird ein Excimerlaser (Lambda Physik, Typ EMG 100) verwendet. Mit XeCl als aktivem Medium emittiert er bei einer Wellenlänge von 308 nm und mit KrF bei 248 nm. Die Funktionsweise basiert auf einer schnellen Anregung in einen schwach gebundenen, elektronisch angeregten Zustand und anschließendem strahlenden Zerfall in den dissoziativen Grundzustand. /46/.

Der verwendete Excimerlaser ist mit einem stabilen Resonator ausgerüstet und mit CaF_2 -Scheiben bestückt. Das Strahlprofil besitzt am Austrittsfenster eine Ausdehnung von 40 mm Breite und 15 mm Höhe. Die Pulsleistung wird mit einem pyroelektrischen Meßkopf (Laser Precision Corporation) kontrolliert. Bei einer Wiederholfrequenz von 10 Hz können 150 mJ pro Einzelpuls erreicht werden. Die Pulsdauer beträgt dabei 20 nsec. Für die Messung werden nur 2 bis 5 mJ benötigt.

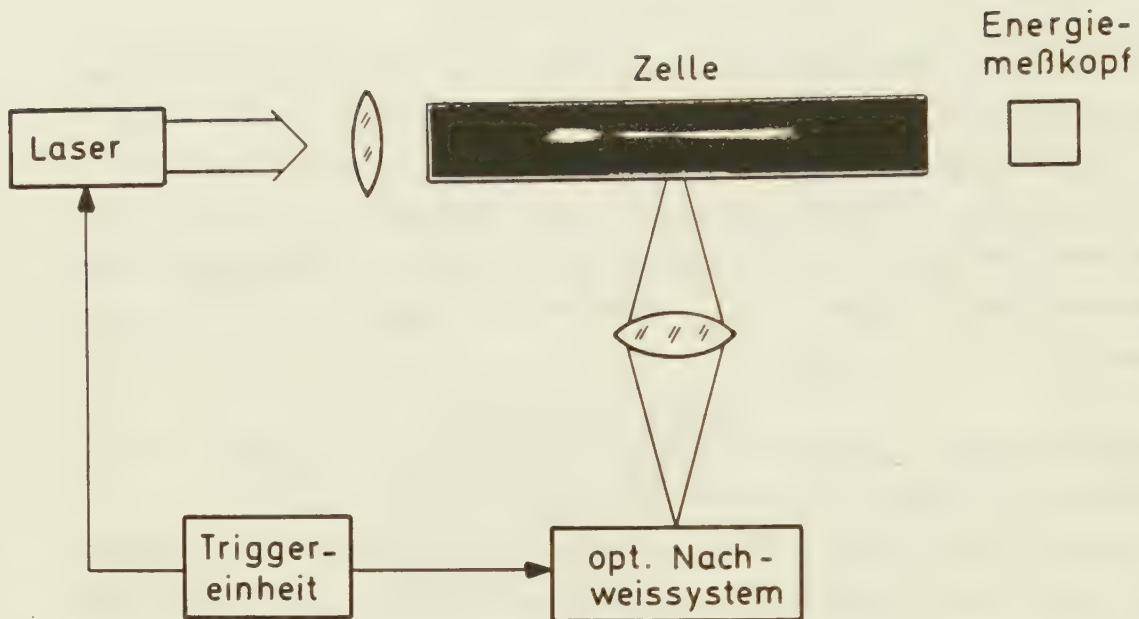


Abb. 6: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

2.b CO₂-Laser

Mit dem CO₂-Laser wird die IR-Strahlung erzeugt. Bei der benötigten Wellenlänge von ca 10,6 μm wird der Übergang von der antisymmetrischen zur symmetrischen Streckschwingung im CO₂-Molekül ausgenutzt. Der obere Zustand kann durch Elektronenstoß oder inelastische Stöße mit angeregten N₂-Molekülen bevölkert werden. Der untere Zustand des Laserübergangs wird durch Stöße mit He-Atomen entvölkert. /47/.

Beim Experiment wird auf die Zugabe von Stickstoffgas verzichtet, um den Laserpuls von 100 nsec auf 50 nsec Halbwertsbreite ohne Ausläufer zu reduzieren. Dadurch ist eine definierte, kurze Anregung der Moleküle in der Zelle gewährleistet. Durch Ersatz eines Spiegels des stabilen Resonators durch ein Gitter kann der CO₂-Laser (Lumonics, TEA 101F) auf verschiedene Rotationsübergänge bei gegebenem Schwingungsübergang abgestimmt werden. Beim Betrieb mit CO₂- und He-Gas im Verhältnis 3,5:5,7 unter Atmosphärendruck liegen die Energien je nach Linie P₃₆ bis R₃₀

zwischen 0,8 und 1,2 J. Der Nachweis erfolgt mit einem Energiemeßkopf von Gentec. Die Repetitionsrate beträgt 1 Hz.

Der Laser läuft auf 3-5 Moden. Im Strahlprofil bewirkt das eine Überlagerung der Gaußform mit der Modenstruktur. Die mit einer Diodenzeile aufgenommenen lokalen Intensitätsänderungen liegen zwischen 10 und 15% durch das Modenbild.

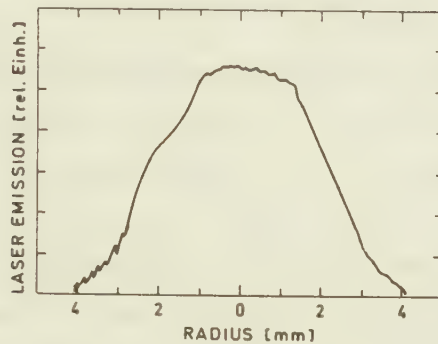


Abb. 7: Strahlprofil des CO_2 -Lasers auf Diodenzeile:
Gaußform mit überlagerter Modenstruktur

2.c Linsen

Die zur Fokussierung der Laserstrahlung verwendeten Linsen sind bikonvexe Linsen aus Quarz (für UV) oder NaCl (für IR) oder miniskusförmige konkav-konvexe Linsen aus Germanium (für IR) mit Brennweiten zwischen 10 und 20 cm.

3. Die Zelle und die Gasversorgung

Die Zelle besteht aus einem Rohr mit Durchmesser 60 mm aus dem für sichtbares Licht transparentem Glas Pyrex, auf das über Flanschteile an beiden Enden Fenster für die Einkopplung der Laserstrahlung aufgebracht werden können. Für die UV-Strahlung stehen Quarz oder CaF_2 -Scheiben, für die IR-Strahlung Ge-Scheiben mit Antireflexschicht zur Verfügung.

Die Dichtung erfolgt durch Vitonringe. Über ein seitlich angeschmolzenes dünneres Glasrohr können über ein Ventil die Verbindung zur Pumpe und zum Vorratsgefäß für die zu untersuchenden Moleküle hergestellt werden. Über diesen Anschluß wird auch der Druck in der Zelle mit einem Baratron-Manometer (MKS) bestimmt.

Die Evakuierung der Zelle geschieht über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer) mit Stickstoffkühlfalle. Anschließend kann sie mit Gas aus dem Vorratsbehälter gefüllt werden.

Die Reinigung der zu untersuchenden Substanzen erfolgt zunächst durch Umkondensieren. Dabei bleiben Verunreinigungen mit niedrigem Dampfdruck zurück. Die anschließende fraktionierte Destillation entfernt die Anteile mit hohem Dampfdruck. Sie wird vor jeder Messung durchgeführt.

Nach jeder Einzelmessung erfolgt ein Austausch des Gases in der Zelle. Das ist erforderlich, da bei Beschuß mit Laserstrahlung möglicherweise Dissoziationsprodukte entstehen, die die Gaszusammensetzung verändern.

Bei Experimenten mit Drücken über 100 μ bar sind die Fenster bereits nach ca 10000 Laserimpulsen verschmutzt und müssen gereinigt werden. An der von der Laserstrahlung getroffenen Oberfläche vollzieht sich eine Abscheidung aus der Gasphase, die zu einem metallisch glänzenden, absorbierenden Niederschlag führt. Er leitet Strom und ist auch mit Lösungsmitteln nur schlecht zu entfernen. Eine Kontrolle der Laserenergie nach dem Durchgang durch die Zelle läßt die Verschmutzung sofort erkennen.

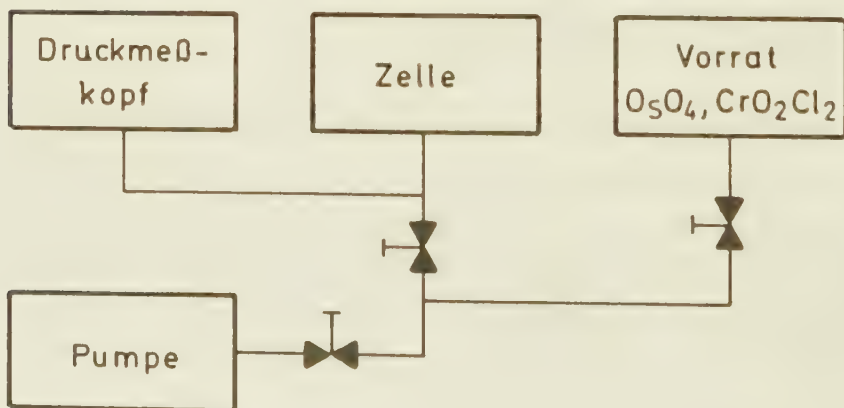


Abb. 8: Schematischer Aufbau der Gasversorgung

Eine weitere Störung ist das Streulicht von den Fenstern. Durch räumliche oder zeitliche Diskriminierung, die wegen der definierten Lokalisierung und der kurzen Zerfallszeit leicht möglich ist, kann sie ausgeschlossen werden.

4. Das optische Nachweissystem

Im folgenden wird das optische Nachweissystem für die vier verwendeten Meßanordnungen einzeln besprochen. Allen gemeinsam ist der Nachweis der Lumineszenzphotonen über den Photomultiplier (PM) oder das zweidimensionale Diodenfeld (OSA).

Der Photomultiplier (Typ EMI S20) wird für verschiedene Betriebsspannungen mit einer gepulsten Lumineszenzdiode auf Linearität und Abfall getestet. Daraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen maximalem Ausgangssignal und Spannung, die den Arbeitsbereich des PM charakterisieren. Verwendet wird er für Messungen des zeitlichen Zerfalls der Lumineszenz. Mit Hilfe eines digitalen Speicheroszillographen und einem Rechneranschluß werden mehrere Einzelmessungen aufaddiert und das Signal zu Rausch-Verhältnis verbessert.

Im Vergleich zum PM besitzt das Diodenfeld zwar eine geringere Empfindlichkeit, hat jedoch den Vorteil eines etwa um einen Faktor 1000 größeren dynamischen Bereiches. Die Eichungen auf Linearität und aufgrund der Meßweise damit auch auf Abfall, gestalten sich deshalb einfacher: Bei einer Beobachtung des Meßsignals in Echtzeit darf der maximal mögliche Wert in keinem Bereich des Diodenfeldes erreicht werden. Weiterhin besitzt die OSA (B&M, WP2 mit SIT Kamera) ein geometrisches Auflösungsvermögen von 25 μm bei einer Breite von 12,5 mm entsprechend 500 Kanäle. Auch die Höhe von 10 mm kann 30 mal unterteilt werden. Es sind also örtlich sehr gut aufgelöste Messungen möglich.

Für zeitaufgelöste Messungen benötigt man einen Vorverstärker vor dem Diodenfeld. In ihm werden aus einer lichtempfindlichen Schicht durch die einfallenden Photonen Elektronen ausgelöst, die durch eine Hochspannung auf das Feld gelenkt werden. Die örtliche Auflösung geht dabei nicht verloren. Die Nachweiswahrscheinlichkeit steigt um einen Faktor 10 und

durch Schalten der Hochspannung kann der Zeitpunkt und die Dauer der Empfindlichkeit des Systems bestimmt werden.

Die Information auf dem Diodenfeld wird mit einem Elektronenstrahl abgetastet. Dabei wird pro Zyklus nicht das gesamte Signal ausgelesen. Es werden 20 Durchläufe benötigt, um 80% der Meßinformation zu erhalten. Das Rauschen nimmt proportional mit den Zyklen zu, die dabei zunächst ausgelesene Information nimmt exponentiell ab. Es gibt also eine optimale Zahl von Zyklen, die das beste Signal zu Rausch-Verhältnis ergibt. Sie liegt bei den oben genannten Werten. Die Meßwerte müssen entsprechend hochkorrigiert werden.

Das gilt für Einzelimpulsbetrieb. Würde ein weiteres Meßsignal innerhalb des Auslesezyklus auf das Diodenfeld treffen, wäre dadurch die Zahl der nötigen Durchläufe erniedrigt. Um also das Signal zu Rausch-Verhältnis weiter zu verbessern, muß mit einer Laserwiederholfrequenz gearbeitet werden, bei der die Pulsabstände kleiner sind als die Dauer des optimalen Auslesevorgangs. Die OSA-Kamera läuft während der Messung durch, die Empfindlichkeit wird durch einen mit dem Laser synchronisierten Hochspannungspuls bestimmt. Eine Verbesserung tritt ab 1Hz Repetitionsrate ein.

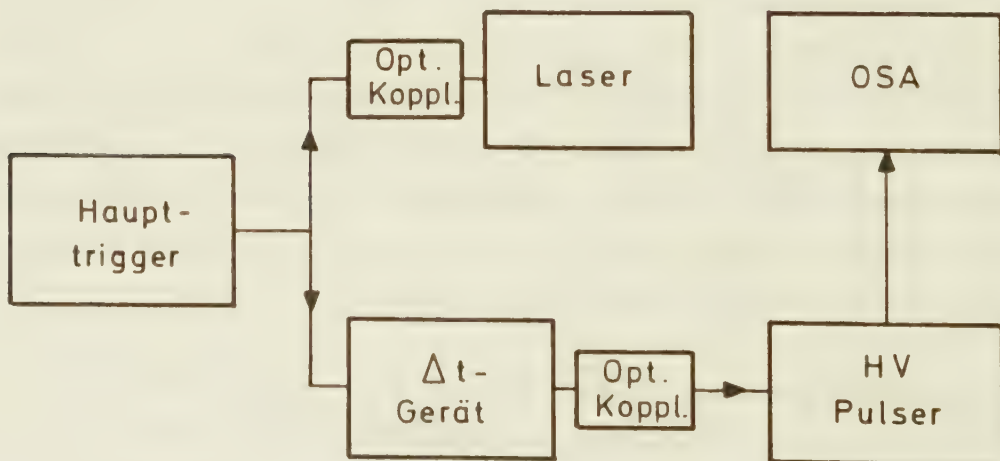


Abb. 9: Schematische Darstellung der Synchronisation der Meßkomponenten

Um elektrische Störungen durch den Laser zu vermeiden, werden in allen Triggerleitungen Optokoppler verwendet. Die OSA-Kamera muß mit einem Transformator vom Netz getrennt werden. Für die Zusatzgeräte werden Netzfilter (Schaffner) verwendet.

Mit Hilfe dieser beiden Nachweissysteme können orts- und zeitaufgelöst Photonen nachgewiesen werden. Sie werden in vier experimentellen Grundaufbauten verwendet:

4.1. Spektren

Im Experiment wird die Lumineszenz der Moleküle OsO_4 und CrO_2Cl_2 untersucht. Um Rückschlüsse auf den Charakter der leuchtenden Teilchen zu bekommen, muß die Emission spektral aufgelöst werden. Strukturen sollen Hinweise auf einzelne Spezies geben.

Bei Messungen mit einem Gitterspektrographen ist keine Linienstruktur in der Lumineszenz nachweisbar. Deshalb wird mit einem Prisma gearbeitet, um das gesamte sichtbare Spektrum mit nur einem Laserimpuls aufzunehmen, wodurch Ungenauigkeiten durch Anstückelung von Teilspektren entfallen.

Hierzu wird die Lumineszenz in der Zelle, die durch Fokussierung des Laserstrahls mit einer 10 cm Linse erzeugt wird, mit einer sphärischen Linse (Steinheil, $f = 66 \text{ mm}$, Normalglas) auf einen verstellbaren Spalt ($\sim 10 \mu\text{m}$) im Maßstab 1:2 abgebildet. Daraus ergibt sich eine Integration über einen Energieflußbereich von 10%-30% des Ausgangswertes. Das durch den Spalt fallende Licht wird durch eine Teleskopanordnung (Schneider-Kreuznach-Objektive) auf die OSA-Kamera fokussiert. Im Bereich des parallelen Strahlverlaufs steht ein 60° CaF_2 -Prisma mit einer Basislänge von 50 mm. Dieses dispergierende Element bricht das Licht je nach Wellenlänge verschieden stark, trennt es lokal auf und ermöglicht dadurch eine frequenzabhängige Aufnahme mit der OSA. Das System besitzt ein mittleres Auflösungsvermögen von $\Delta\nu/\nu = 1:250$.

Die Bestimmung der Dispersion des Aufbaus erfolgt durch Verwendung einer Wolframbandlampe (Osram, Wi 17) und verschiedenen schmalbandigen Filtern (Schott) bzw. Eichlampen und He-Ne-Laser. Die Lichtfrequenz und der Ort auf der Kamera sind damit eindeutig korreliert.

Die Empfindlichkeit des Systems über den gesamten nachweisbaren Bereich (ca 400-800 nm) wird mit einem grauen Strahler bestimmt. Hierfür eignet sich eine Wolframbandlampe. Sie besitzt im Bereich des sichtbaren Lichts einen nahezu konstanten Emissionsgrad ε , der allerdings von $\varepsilon = 1$ abweicht (daher grauer Strahler) /48/. Bei einer Temperatur T folgt die emittierte Strahlungsdichte pro Frequenz ν einer Planckverteilung:

$$L_{e\nu}(\nu, T) \sim \varepsilon(\nu, T) \cdot \nu^3 / (e^{h\nu/kT} - 1)$$

Sie wird entsprechend einem $\varepsilon(\nu, T)$ zwischen 0,47 und 0,43 korrigiert.

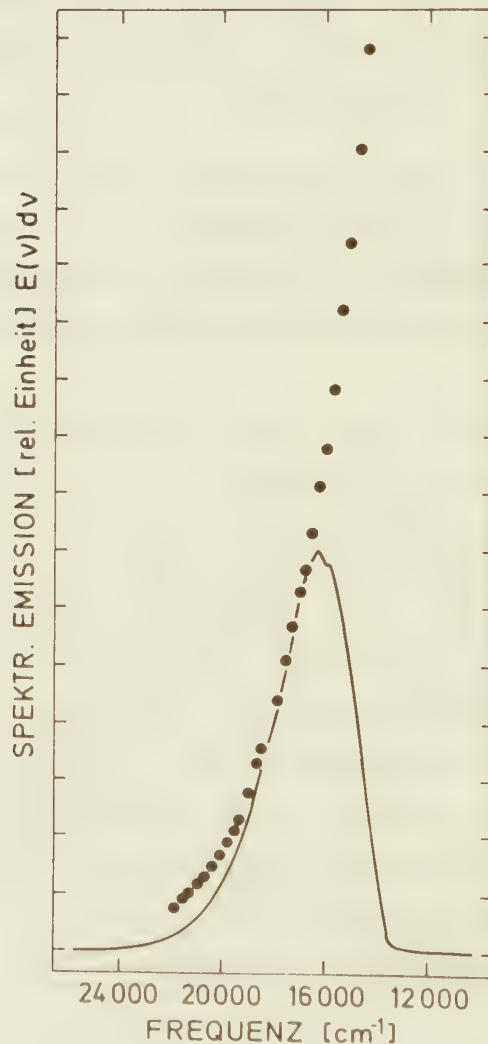


Abb. 10: Eichspektrum und Wiedergabe in Spektrographen. Aus dem Verhältnis ergibt sich der Korrekturfaktor $C(\nu)$.

Ein Pyrometer dient zur Bestimmung der Temperatur der Bandlampe. Die durch ein Filter betrachtete spektrale Leuchtdichte der Lampe wird mit der eines Heizdrahtes verglichen. Bei Übereinstimmung fallen beide Farbtemperaturen zusammen. Eine vom Hersteller vorgenommene Eichung ermöglicht eine Umrechnung des Stromwertes in einen Temperaturwert.

Aus Temperatur T und Emissivität ε ist also das Emissionsspektrum $S_L(\nu, T)$ der Lampe bekannt. Dieses wird mit dem Prismenspektrometer auf die Kamera abgebildet, die ein Spektrum $S_K(\nu, T)$ aufnimmt. Aus dem Verhältnis

$$C(\nu) = S_L(\nu, T) / S_K(\nu, T)$$

ergibt sich der Korrekturfaktor $C(\nu)$. Er wird für verschiedene Temperaturen T der Bandlampe aufgenommen und auf Unabhängigkeit von T kontrolliert.

Aus Abbildung 10 erkennt man die starke Abnahme von $S_K(\nu, T)$ an den Rändern des Spektrums. Der daraus resultierende große Korrekturfaktor ist mit einem Fehler von ca 20% in diesem Bereich behaftet.

Mit Hilfe des Korrekturfaktors $C(\nu)$ ist die relative Empfindlichkeit des Spektrometers über den gesamten sichtbaren Bereich bekannt. Beim Verschieben der Zelle zusammen mit der Linse für die Fokussierung des Lasers senkrecht zum Strahlengang im Spektrometer können verschiedene Anregungsbereiche abgebildet und spektral untersucht werden.

Damit steht ein Mittel zur Verfügung, die Spektren der leuchtenden Teilchen in einem Laserimpuls im sichtbaren Wellenlängenbereich bei verschiedenen Anregungsintensitäten zu untersuchen.

4.2. Abhängigkeit vom Energiefluß

Ziel dieser Meßanordnung ist es, die gesamte Energieflußabhängigkeit der Lumineszenz des Moleküls in einem Laserimpuls aufzunehmen. Dadurch werden Schwellen, Sättigungseffekte und Ordnungen der Prozesse sehr genau bestimmt. Diese Methode (Kapitel A1) wurde hierfür neu entwickelt und liefert einerseits mehr und dichter liegende Meßpunkte über drei Größenordnungen, andererseits werden Schwankungen der Laserenergie ge-

genüber der herkömmlichen Meßweise mit Abschwächern als Fehlerquelle ausgeschaltet. Messungen bei verschiedenen Laserenergien lassen eine perfekte Kontrolle zu. Unabhängig von diesem äußeren Parameter ergeben sich die gleichen Abhängigkeiten, so daß es sich hierbei um eine in sich konsistente Meßmethode handelt.

Im Einzelnen nützt man aus, daß durch die Fokussierung des Laserstrahls mit einer (hier sphärischen) Linse der Energiefluß $\phi = E/F$ kontinuierlich vergrößert wird. Falls keine Absorption im Gas stattfindet, bleibt die Energie E konstant. Die Fläche F nimmt mit dem Abstand x vom Fokus quadratisch zu: $F \sim x^2$. Also vergrößert sich der Energiefluß ϕ quadratisch zum Fokus hin: $\phi \sim 1/x^2$. Abweichungen sind erst in der Nähe des Fokuspunktes zu erwarten.

Wird die Lumineszenz senkrecht zum Laserstrahl von der Linse bis zum Fokus auf die OSA-Kamera abgebildet, so ist ein eindimensionales Abbild der Abhängigkeit des Leuchtens $L(x)$ vom Energiefluß $\phi(x)$ entstanden. Beim Übergang vom Zweidimensionalen zum Eindimensionalen geht die Information über die leuchtende Fläche verloren. Das Meßsignal muß darauf korrigiert werden.

$$L_K(x) = L(x)/F(x)$$

Dazu gehört der Energiefluß $\phi(x) = E/F(x)$. Für die Auswertung wird $L_K(x)$ gegen $\phi(x)$ aufgetragen.

Nehmen wir das Beispiel einer linearen Abhängigkeit der Lumineszenz $L_K(x)$ von $\phi(x)$

$$L_K(x) \sim \phi(x) = E/F(x)$$

Der im Experiment beobachtete Verlauf $L(x)$ ist demnach

$$L(x) = L_K(x) \cdot F(x) \sim \phi(x) \cdot F(x) = E = \text{konst.}$$

Man würde also ein gleichbleibendes Signal für alle Energieflüsse erwarten.

Für den Fall einer quadratischen Abhängigkeit

$$L_K(x) \sim \phi(x)^2$$

ergibt sich

$$L(x) = L_K(x) \cdot F(x) \sim \phi(x)^2 \cdot F(x) = E^2/F(x)^2 \cdot F(x) = E^2/F(x)$$

Das gemessene Lumineszenzsignal verändert sich quadratisch mit dem Abstand vom Fokus. Für Prozesse mit noch höherer Ordnung in ϕ steigt $L(x)$ noch drastischer zum Fokus hin.

Für gesättigte Vorgänge, also

$$L_K(x) = \text{konst}$$

nimmt $L(x)$ bei zunehmendem Energiefluß ab:

$$L(x) = L_K(x) \cdot F(x) = \text{konst} \cdot F(x)$$

Es gibt also drei Fälle:

Für Prozesse mit zweiter oder höherer Ordnung im Energiefluß ϕ steigt das Meßsignal zum Fokus hin steil an, für Prozesse erster Ordnung bleibt es konstant und für Sättigungsprozesse nimmt es ab.

In die Auswertung der Messung geht die Fläche des Laserbündels ein. Da die verwendete Linse sphärisch und der Laserstrahl annähernd radial-symmetrisch ist, genügt eine Bestimmung des Strahlprofils und -durchmessers und damit $F(x)$ im Experiment. Hierzu wird sowohl der CO_2 -Laser als auch der Excimerlaser hinter der Linse durch einen Schlitz auf ein eindimensionales Diodenarray abgebildet. Der Schlitz wird benötigt, um den Querschnitt des Strahls aufzuzeichnen. Zur Abschwächung dienen CaF_2 -Scheiben für den IR- und Mikroskopplättchen für den UV-Laser oder eine Zelle mit OsO_4 -Gas.

Bei der Verwendung einer Linse mit Brennweite 10 cm ergibt sich für den UV-Laser ein rechteckiges Strahlprofil, das des IR-Lasers ist gaußförmig mit kleinen Unterstrukturen (siehe Laser III.2.). Der Durchmesser d , bei $1/e$ der Profilhöhe genommen, nimmt linear ab.

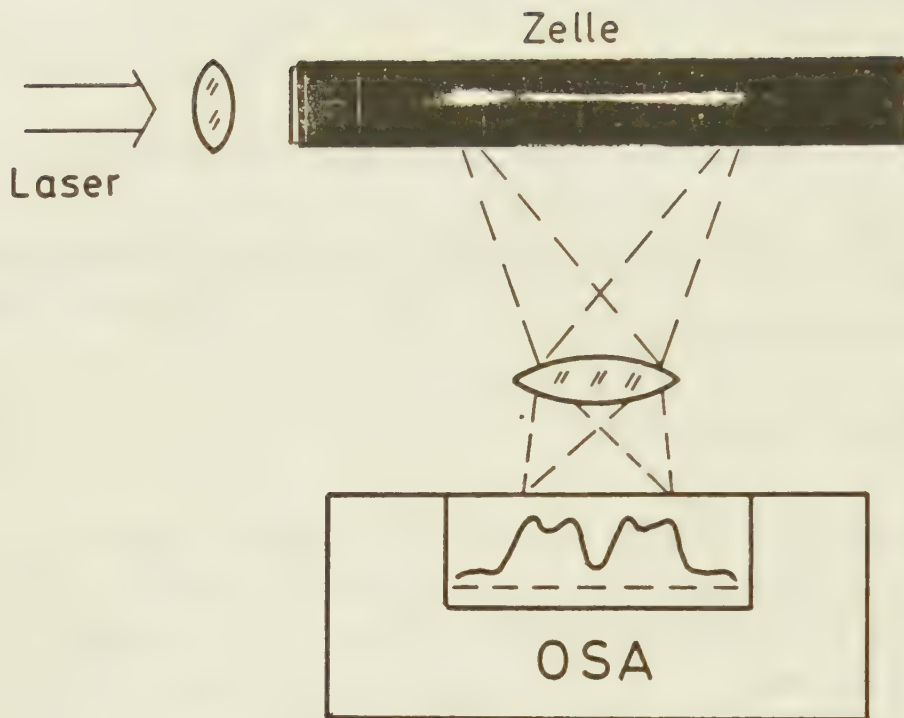


Abb.11: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Energieflußabhängigkeit der Lumineszenz

Etwa 2 mm vor dem Fokus weicht d von diesem Verhalten ab. Hier wird der Verlauf durch ein Polynom angepaßt.

Die Fläche $F(x) = d(x)^2 \cdot \pi/4$ in mm^2 ist bestimmt durch:

$$\text{XeCl-Laser: } F(x) = x^2 \cdot 0,0867 + x \cdot 0,0625 + 0,0452 \text{ für } x > 2 \text{ mm}$$

$$\text{CO}_2\text{-Laser: } F(x) = x^2 \cdot 0,0359 \quad \text{für } x > 2 \text{ mm}$$

Bei Öffnungsverhältnissen größer als 1:3 treten Störungen im Strahlprofil auf, die auf Linsenfehler, insbesondere durch sphärische Aberration, zurückzuführen sind. Die dabei auftretende Kaustik bewirkt Intensitätsüberhöhungen am Strahlrand, die wiederum das Lumineszenzsignal beeinflussen. Die Wechselbeziehung zwischen Linsenfehlern und Leuchtsignal wurde eingehend studiert. Daraus entwickelte sich ein

Meßverfahren zur Gütebestimmung von Linsen, das berührungsfrei und schnell mit einer großen Empfindlichkeit funktioniert. Die Einzelheiten sind im Anhang dargelegt. Für die Messung können Fehler durch die Linse und deren Fokussierungseigenschaften ausgeschlossen werden.

Wie bereits beschrieben, wird die Lumineszenz auf die OSA-Kamera senkrecht zum Laserstrahl abgebildet. Dazu dient ein Schneider-Kreuznach Kinoprojektor mit $f = 10$ cm. Durch Abbilden einer Kammstruktur wird der verkleinernde Maßstab zu 1:5,3 bestimmt und bezüglich der Kamera scharf gestellt. Die entlang des Strahls beobachtbare Länge beträgt 5,3 cm.

Der Nullpunkt für das Lumineszenzsignal ist ein kleiner abgedeckter Bereich am Rand der Zelle. Er wird bei jeder Messung mit aufgezeichnet.

Die Empfindlichkeit der Kamera über das Diodenfeld wird mit der Lumineszenz von OsO_4 nach XeCl-Laseranregung bestimmt. Bereits ein UV-Photon mit ca 4eV bringt das Molekül zum Leuchten. Durchstrahlt man die mit OsO_4 gefüllte Zelle mit dem unfokussierten Laserstrahl, ist sie homogen ausgeleuchtet, da sich der Energiefluß nicht ändert und bei dem verwendeten Gasdruck unter 10 µbar die Absorption beim Zelldurchgang unter 5% liegt.

Die Empfindlichkeit $E(z)$ wird aus dem Leuchtsignal $S(z)$ und dem maximalen Leuchtsignal S_{max} bestimmt: $E(z) = S(z)/S_{\text{max}}$.

Neben dieser relativen Empfindlichkeit benötigt man eine absolute zur Bestimmung von Quantenausbeuten.

Zunächst wird das Signal eines He-Ne Lasers bekannter Leistung (Kontron Leistungsmeßkopf) für einen bestimmten Zeitraum mit der OSA aufgenommen. Die Ereignisse (counts) auf der Kamera stehen damit in Beziehung zur Zahl der in dieser Zeit aufgetroffenen Photonen. Es ergibt sich eine absolute Empfindlichkeit, die besagt, daß 20 Photonen mit einer Energie von 1,96 eV ein Ereignis auf der Kamera auslösen.

Nach Korrektur auf den Raumwinkel ist damit eine Bestimmung der Gesamtzahl der emittierten Photonen möglich.

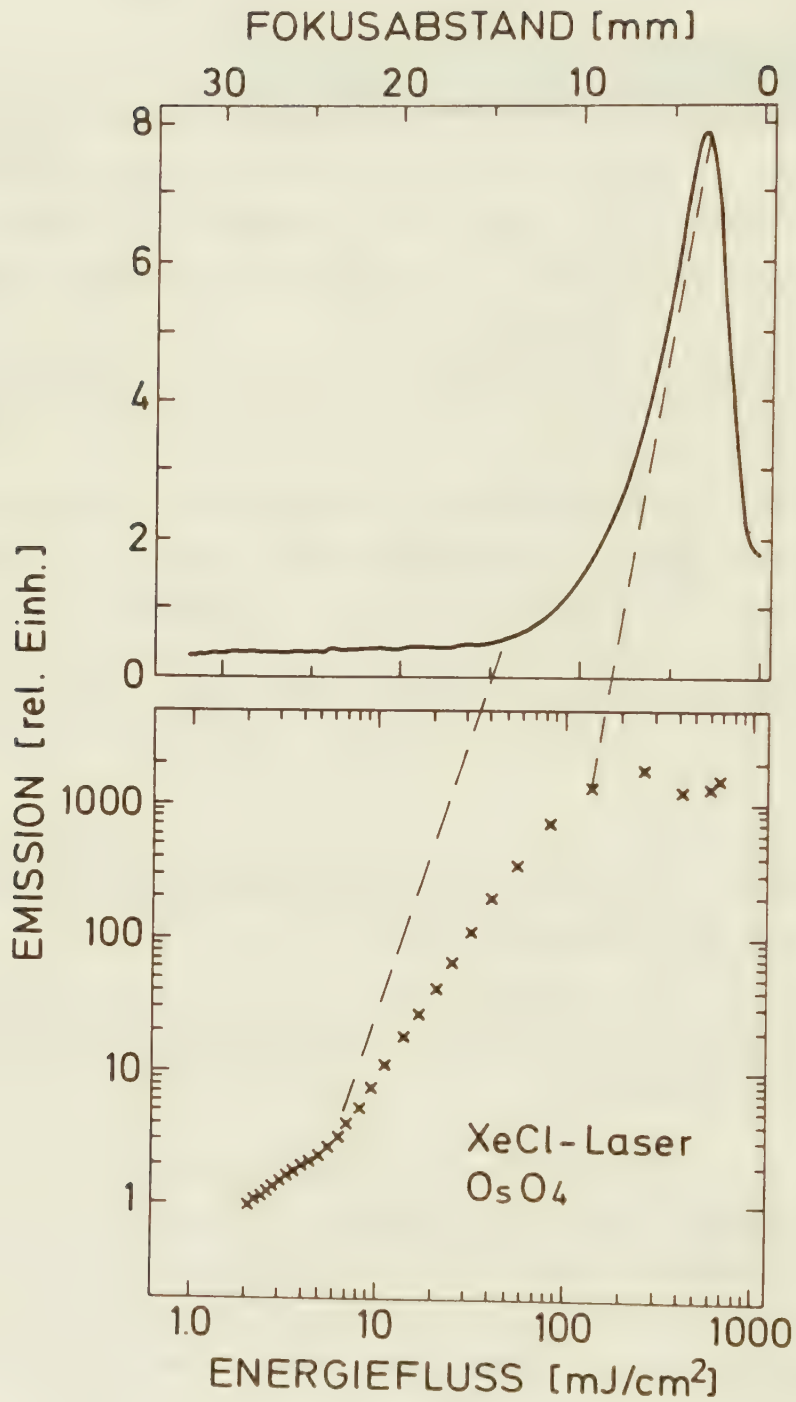


Abb. 12: Originalspur und daraus rekonstruierte Energiefluß-abhängigkeit für OsO_4 nach XeCl-Laseranregung

Vor die Abbildungslinse werden teilweise Breitbandfilter (Oriel) angebracht, die eine spektral aufgelöste Datenaufnahme ermöglichen. Die bei den Messungen aufgenommenen Kurven werden mit einem Rechnerprogramm auf Empfindlichkeit der Anordnung und leuchtende Fläche korrigiert. Gleichzeitig wird der Energiefluß ϕ mitbestimmt.

Durch diese neue Methode wird in einem Laserimpuls die Energieflußabhängigkeit über drei Größenordnungen aufgenommen.

4.3. Flugzeitanordnung

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Diskussion der Lumineszenzprozesse ist die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen. Sie wird bestimmt, indem man die zeitliche Veränderung der Verteilung der Moleküle unter stoßfreien Bedingungen betrachtet. Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ } \mu\text{sec}$ existiert eine durch die Form des Laserbündels gegebene Verteilung der lumineszierenden Teilchen. Entsprechend ihrer Geschwindigkeit fliegen sie isotrop auseinander und verursachen eine Verbreiterung der ursprünglichen Geometrie. Gleichzeitig zerfallen sie. Der Effekt ist also eine Verringerung und Verbreiterung des Anfangssignals mit der Zeit.

Das Verfahren ist nur anwendbar, wenn die Lebensdauer des Leuchtens größer als ca $5 \text{ } \mu\text{sec}$ ist, da nur dann die Veränderung der Verteilung genügend lange beobachtet werden kann, um gesicherte Daten zu erhalten. Die Methode ist neu und wurde speziell für dieses Problem einschließlich Theorie entwickelt.

Wie die Geschwindigkeiten je nach ursprünglicher Verteilung bestimmt werden, ist im Anhang dargelegt. Wichtig sind hier nur die Ergebnisse für eine anfängliche Gaußverteilung

$$f_0(r) = (1/\pi\sigma_0^2) \cdot \exp(-r^2/\sigma_0^2). \quad (2.3.1)$$

Als Projektion in die Beobachtungsebene ergibt sich

$$p(x,t,T) = (1/\pi^{1/2}\sigma) \cdot \exp(-x^2/\sigma^2) \quad (2.3.8)$$

$$\text{mit } \sigma^2 = \sigma_0^2 + 2kTt^2/m \quad (2.3.5)$$

σ entspricht dem Radius R der Verteilung bei $1/e$ der Höhe. Die Projektion ist wieder eine Gaußfunktion mit einem von der Zeit t und der Temperatur T abhängigen Radius R bzw. σ .

Setzt man in (2.3.5) die Beziehung für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v entsprechend der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ein:

$$\langle v^2 \rangle = 2kT/m$$

erhält man:

$$R^2(t) = R_0^2 + \langle v^2 \rangle \cdot t^2$$

mit $R(t)$ dem Radius zur Zeit bei $1/e$ der Höhe und R_0 dem Radius der Anfangsverteilung.

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ läßt sich als Quadratwurzel aus der Steigung der Auftragung $R(t)^2$ gegen t^2 ermitteln.

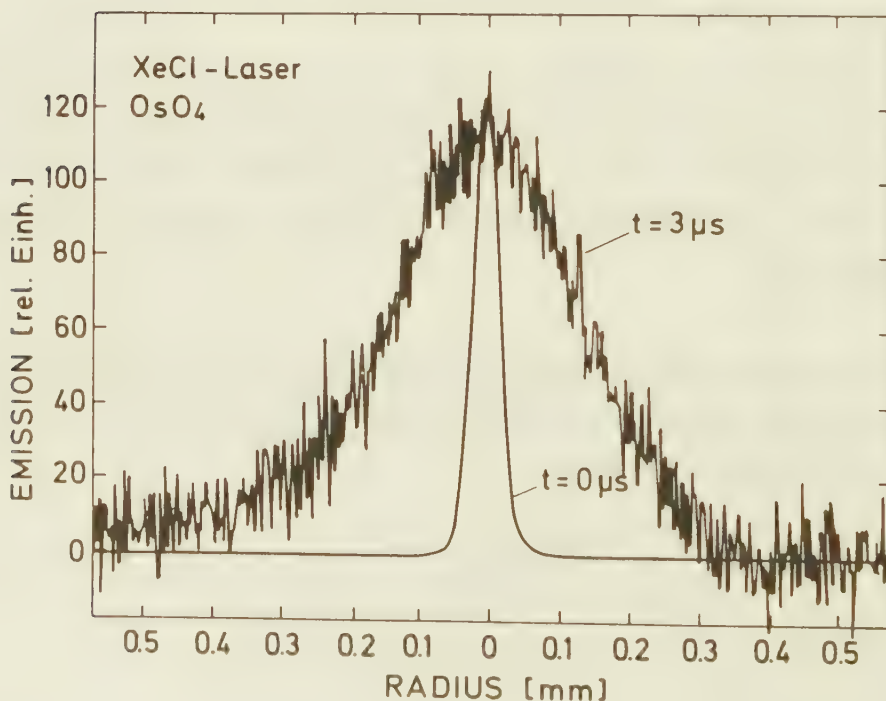


Abb. 13: Auseinanderlaufen einer gaußförmigen Anfangsverteilung. Aus der Veränderung des Radius wird die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen bestimmt.

Zu messen ist also der Radius der Verteilung in Abhängigkeit von der Zeit.

Für die experimentelle Realisierung benötigt man einen schmalen Laserstrahl, da für Anfangsdurchmesser kleiner 1 mm die Effekte des Auseinanderlaufens am größten sind. Das wird durch Fokussierung des Laserstrahls erreicht. Die verwendete Linse ist jeweils eine 20 cm NaCl-Linse (IR) oder eine 20 cm Quarzlinse (UV). Zur Abschwächung des Laserstrahls werden CaF_2 -Scheiben für das IR und Mikroskopplättchen für das UV verwendet.

Der Strahlengang verläuft senkrecht in die Höhe, so daß das Profil des Strahls bzw. der Lumineszenz nach Abbildung im Maßstab 1:1,02 auf die OSA-Kamera mit einer Ortsgenauigkeit von 25 μm entsprechend der Breite einer Siliziumdiode aufgenommen werden kann. Entlang des Laserstrahls wird über 4 mm entsprechend der benützten Höhe auf dem Diodenfeld integriert.

Eine Glaslinse (Steinheil, $f = 77 \text{ mm}$) dient zur Abbildung. Ihre Qualität wird durch Verringerung des Öffnungsverhältnisses mit einer Blende verbessert. Die Scharfstellung erfolgt durch Darstellung eines Spalts, der Abbildungsmaßstab und die Empfindlichkeit wird durch Verschieben des Spalts mit einer μm -Schraube festgelegt.

Durch eine Messung mit der OSA-Kamera können die Breiten der Lumineszenz zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen und daraus die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen auf einfache Art bestimmt werden.

Gegenüber anderen Verfahren besteht der Vorteil, daß keine schwierigen Anpassungsverfahren zur Auswertung nötig sind.

4.4. Intracavity - Anordnung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, leuchtende zwei- oder einatomige Bruchstücke von $\text{CrO}_2\text{Cl}_2^-$ und OsO_4^- -Molekülen zu erzeugen und die hierzu nötigen Bedingungen und Reaktionsmechanismen zu klären. Um zu überprüfen, ob die beobachteten Übergänge invertiert vorliegen, dh. ob der obere Zustand stärker besetzt ist als der untere, werden die Moleküle im Resonator eines blitzlampengepumpten Farbstofflasers (Zeiss) angeregt.

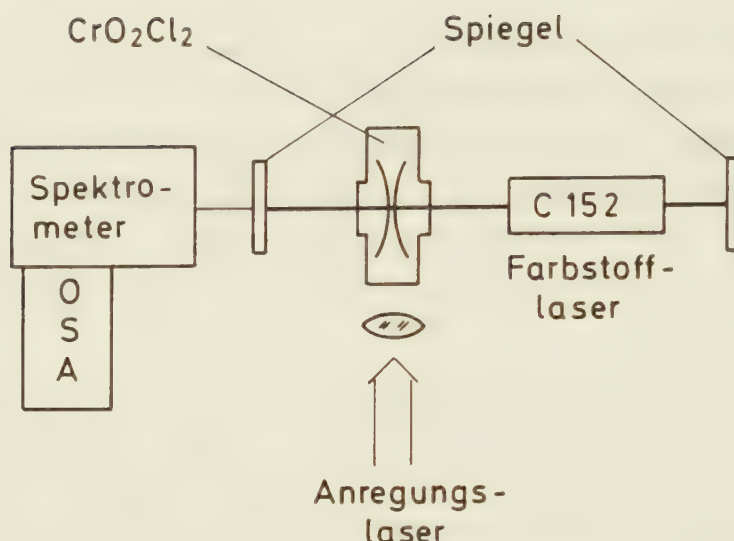


Abb. 14: Schematischer Aufbau des Farbstofflasers mit optischem Nachweissystem. Die angeregten Moleküle OsO_4 bzw. CrO_2Cl_2 befinden sich im Resonator.

Der gepulste Farbstofflaser besteht aus zwei Spiegeln ($R_1 = 100\%$, $R_2 = 85\%$) im Abstand von 30 cm, einer Küvette mit Farbstoff (Coumarin 152), Blitzlampen und einer elektrischen Trigger- und Spannungsversorgungseinheit. Die Blitzlampen werden bei 18-20 kV betrieben. Der erzeugte Farbstofflaserpuls hat eine Zeitdauer zwischen 50 und 80 nsec bei ca 0,15 mJ Ausgangsenergie. Mit dem verwendeten Farbstoff läuft der Laser frei um ca 520 nm mit einer Breite von 5 nm. Der Strahldurchmesser beträgt etwa 1 mm.

In den Resonator wird eine kreuzförmige Zelle gestellt. Zwei der vier Fenster sind für den Durchgang des Farbstofflaserstrahls und zwei weitere senkrecht dazu für den Anregungslaser für die untersuchten Moleküle. Der UV- bzw. IR-Laser wird mit einer 5cm Linse fokussiert. Beide Laserstrahlen müssen äußerst exakt und sorgfältig aufeinander justiert werden. Das Testvolumen beträgt $0,3 \text{ mm}^3$.

Die Farbstofflaseremission wird zur Diagnostik mit einem Gitterspektrograph (Gitter G1HM 210, Länge 1 m) spektral aufgelöst und mit einer OSA-Kamera aufgezeichnet. Die Eichung erfolgt mit Hg- und He-Spektrallampen. Die Auflösung beträgt 0,14 nm.

Das Experiment wird mit und ohne Anregungslaser durchgeführt. Die Veränderung der Laseremission durch die angeregten Moleküle im Resonator gibt Aufschlüsse über die Besetzung der Zustände im Bruchstück. Die Veränderung der zeitlichen Abfolge zwischen Farbstoff- und Anregungslaser ermöglicht ein Abtasten der Zerfallskurve der Fragmente. Ein Interferenzfilter als zusätzliches passives Element im Resonator engt die Laseremission ein und verursacht eine Konkurrenz zwischen seiner Absorption und der Inversion der angeregten Bruchstücke. Falls die Fragmente ebenfalls absorbieren, entfällt eine Veränderung der Emission. Durch das Interferenzfilter im Resonator wird zusätzlich zwischen Inversion und Absorption unterschieden.

Bei der Untersuchung der leuchtenden Bruchstücke im Resonator wird zwischen stimulierter Emission und Absorption unterschieden. In dieser Form stellt die Methode eine Neuheit dar.

IV. Ergebnisse für OsO_4

Mit den beschriebenen Meßmethoden wird die Lumineszenz von OsO_4 und CrO_2Cl_2 untersucht. Dabei richtet sich für OsO_4 das Augenmerk auf den Grundprozeß, d.h. Ursprung und Kinetik des Leuchtens und die dafür verantwortlichen Prozesse. Für CrO_2Cl_2 wird mehr herausgearbeitet, unter welchen Bedingungen kleinere leuchtende Bruchstücke entstehen.

Damit werden alle möglichen Vorgänge in den Molekülen erfaßt. Durch die strukturelle Ähnlichkeit von OsO_4 und CrO_2Cl_2 ergänzen sich die Ergebnisse.

1. Die Anregung der Lumineszenz von OsO_4

Zunächst werden nur die Anregungsbedingungen studiert, d.h. welchen Gesetzmäßigkeiten folgt die Lumineszenz bei ihrer Entstehung. Die verwendeten Daten erstrecken sich über den Zeitraum der ersten 400 nsec nach der Anregung, einer kurzen Zeit im Vergleich zu den gemessenen Zerfallszeiten um 10 bis 50 μsec bei Drücken kleiner 1 μbar .

1.1. Spektren

Für die Untersuchung der Lumineszenz sind die Spektren von großer Bedeutung, da sie normalerweise Rückschlüsse auf die emittierende Spezies zulassen. Sind z.B. Linien oder Banden vorhanden, so könnten durch sie kleine Bruchstücke wie Os oder OsO als leuchtende Teilchen identifiziert werden.

1.1.a UV - Anregung bei 308 nm

Zunächst wird OsO₄ mit einem XeCl-Excimerlaser bei 308 nm angeregt. Ein Photon reicht hier bereits aus, um ein Molekül zur Lumineszenz anzuregen. Ein typisches, auf Empfindlichkeit des Nachweissystems korrigiertes Spektrum bei niedriger Laserintensität bzw. niedrigem Energiefluß zeigt Abbildung 15:

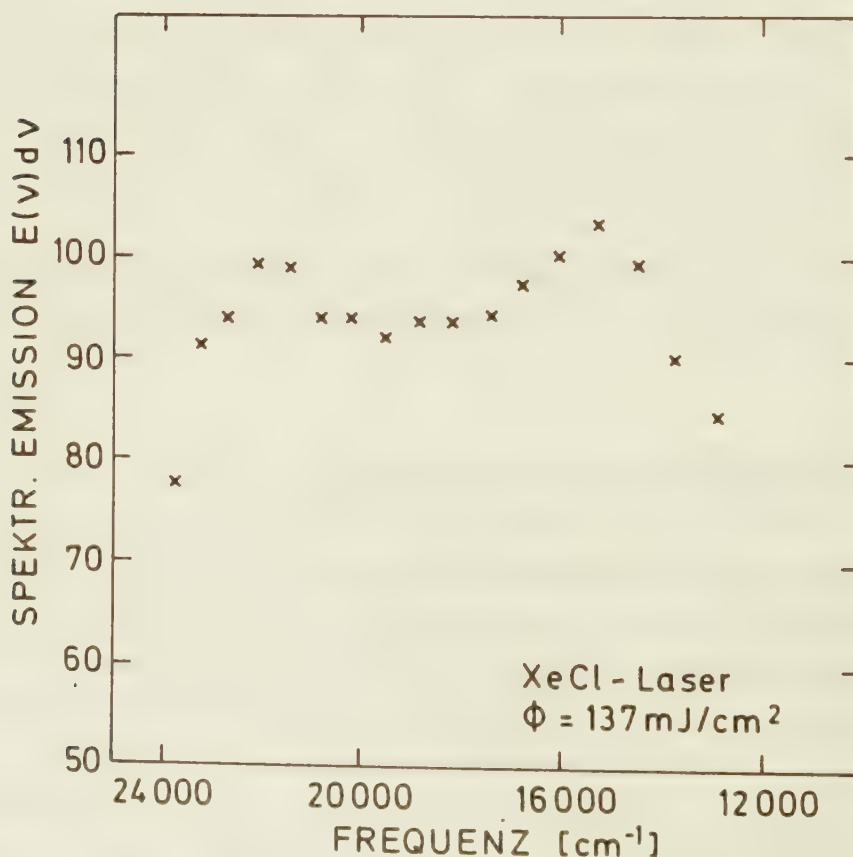


Abb. 15: Auf Empfindlichkeit des Nachweissystems korrigiertes Spektrum von OsO₄ nach Anregung bei 308 nm

Das Spektrum erstreckt sich kontinuierlich über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich. Eine Feinstruktur ist auch bei Auflösung im Gitterspektrograph nicht zu erkennen. Die Form des Spektrums ändert sich jedoch mit zunehmender Energiedichte. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, geht der zunächst blaue Charakter der Emission in einen roten über, um dann wieder kürzerwellig (blau) zu werden.

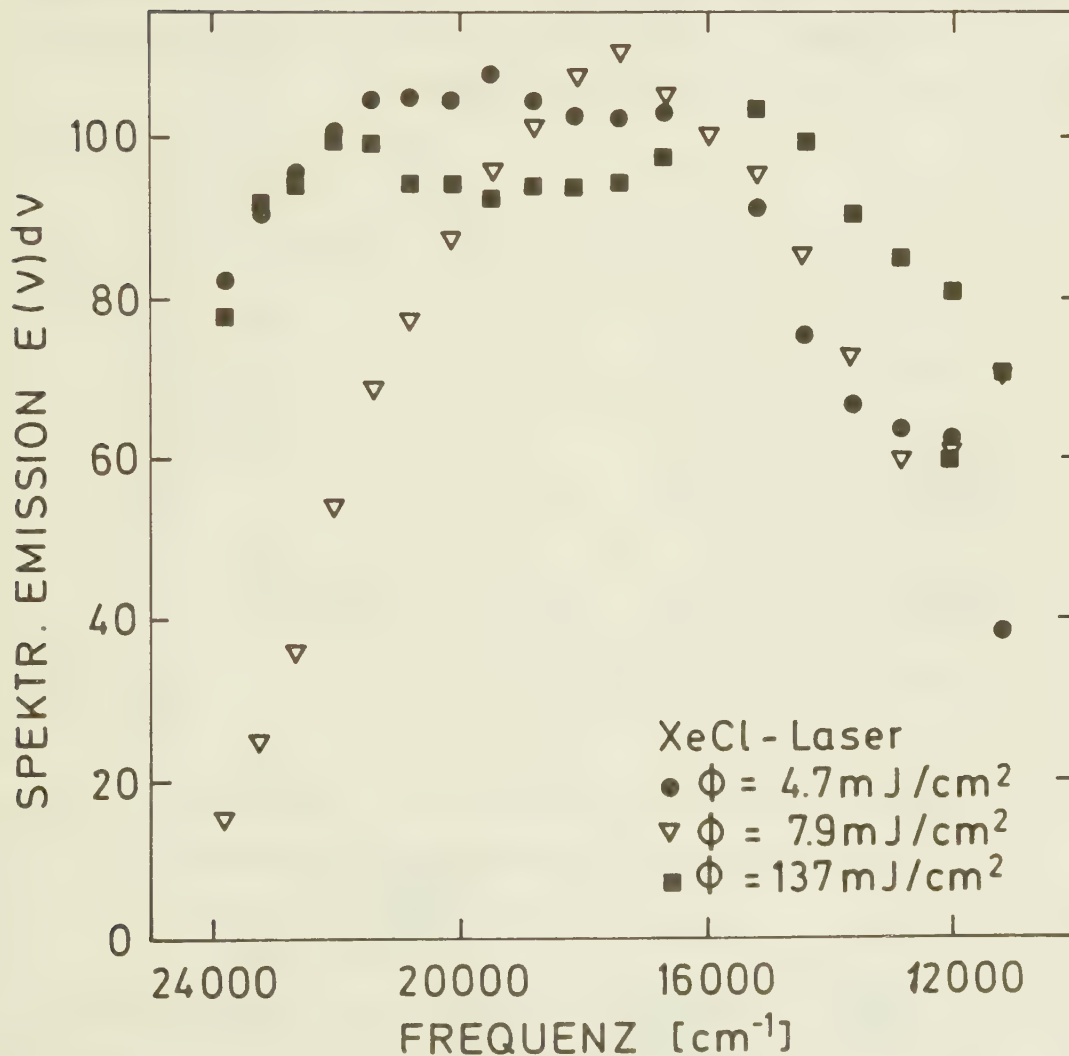


Abb. 16: Entwicklung des korrigierten Spektrums von OsO_4 mit zunehmendem Laserenergiefluß nach Anregung bei 308 nm

Im Wesentlichen liegen drei charakteristische Spektren vor, deren Wichtung vom Blauen ins Rote und wieder ins Blaue wandert. In den Zwischenbereichen des Energieflusses liegen Mischungen vor, die durch ihren Zerfall aufgelöst und bestimmt werden können (siehe Abschnitt Zerfall IV.3.1.)

1.1.b CO₂ - Laseranregung (P₁₄; 10,53 μ m)

Um die gleiche Energie von 4 eV wie für UV-Anregung in das Molekül zu bringen, benötigt man etwa 35 IR-Photonen. Die dabei durchlaufenen Niveaus sind Schwingungszustände, im Fall der Excimerlaseranregung sind nur elektronische Zustände beteiligt. Es wären also verschiedene Prozesse und verschiedenes Leuchten zu erwarten. Wie aus Abbildung 17 erkennbar ist, sind die Unterschiede jedoch gering.

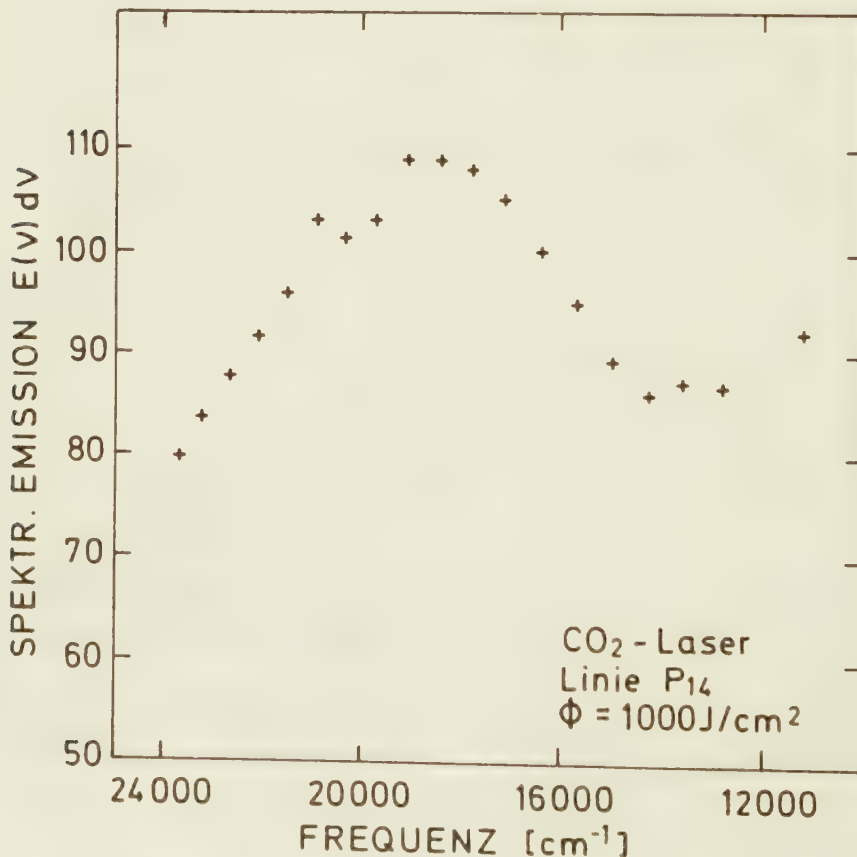


Abb. 17: Auf Empfindlichkeit des Nachweissystems korrigiertes Spektrum von OsO₄ nach IR-Vielphotonenanregung bei 10,53 μ m

Auch die Entwicklung der Spektren mit zunehmendem Energiefluß zeigt die gleichen Eigenheiten. In Abbildung 18 ist die Zunahme des roten und dann des blauen Anteils dargestellt.

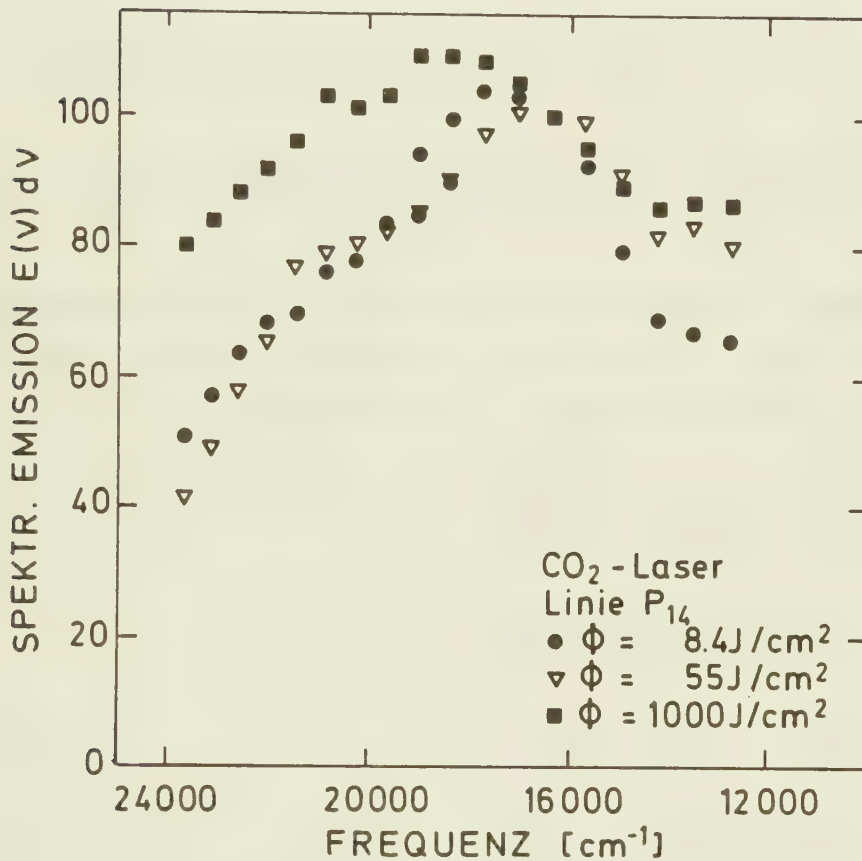


Abb. 18: Entwicklung des korrigierten Spektrums von OsO₄ mit zunehmendem Laserenergiefluß nach Vielphotonenanregung bei 10,53 μm

In bisherigen Experimenten /49, 50/ wurde ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum, allerdings mit anderer Form, beobachtet. Das hat zwei Gründe: Wie in Abbildung 16 und 18 gezeigt, ist der Laserenergiefluß ϕ ein wesentlicher Parameter, der das Erscheinungsbild des Spektrums stark beeinflusst. Außerdem unterliegt die Lumineszenz einem spektral unterschiedlichen Zerfall (siehe Abschnitt Zerfall), so daß sie sich in der Zeit entwickelt und nur durch eine gepulste Datenaufnahme das charakter-

istische Anfangsspektrum aufgenommen werden kann. Nur mit dieser Kenntnis sind die Spektren interpretierbar.

Hier ist gezeigt, daß mit OsO_4 ein Molekül vorliegt, das durch UV- oder IR-Laserstrahlung zu kontinuierlichem Leuchten im sichtbaren Wellenlängenbereich angeregt wird. Durch die fehlende Feinstruktur können ein- oder zweiatomige Bruchstücke als leuchtende Teilchen ausgeschlossen werden.

1.2. Prozesse, Ordnungen in Abhängigkeit vom Energiefluß

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Lumineszenz und der zu ihr führenden Prozesse vom Energiefluß ϕ betrachtet.

Mit steigendem ϕ nimmt nicht nur der Bruchteil der angeregten Moleküle zu, sondern auch die pro Molekül absorbierte Energie. Dadurch stehen zusätzliche Anregungszustände und Reaktionskanäle zur Verfügung. Sie spiegeln sich in einer Veränderung des Leuchtcharakters wider. In der Energieflußabhängigkeit werden die verschiedenen Prozesse, ihr Einsatzpunkt und ihre Sättigung bestimmt.

Unter der Annahme eines Verhaltens:

$$S(\phi) = S(\phi_0) \cdot \phi^n$$

mit dem Lumineszenzsignal $S(\phi)$ und $S(\phi_0)$ und der Ordnung n des Prozesses, läßt sich bei doppeltlogarithmischer Auftragung die Ordnung n aus der Steigung bestimmen. Sie ist charakteristisch für einen Prozeß.

$$\log S(\phi) = \log S(\phi_0) + n \cdot \log \phi$$

Die Lumineszenzsignale $S(\phi)$ und die Energieflüsse ϕ erhält man aus dem in III.4.2. beschriebenen Verfahren.

1.2.a UV-Anregung bei 308 nm

Die bereits erwähnte Möglichkeit, OsO_4 mit einem Photon bei 308 nm entsprechend 4.03 eV zur Lumineszenz anzuregen, sollte in der Energieflußabhängigkeit ϕ durch einen Prozeß erster Ordnung ($n = 1$) in ϕ bestimmt sein. Wie aus Abbildung 19 ablesbar, nimmt das Leuchten mit Steigung 1 bis $\phi = 5 \text{ mJ/cm}^2$ (in einer doppelt logarithmischen Auftragung) zu.

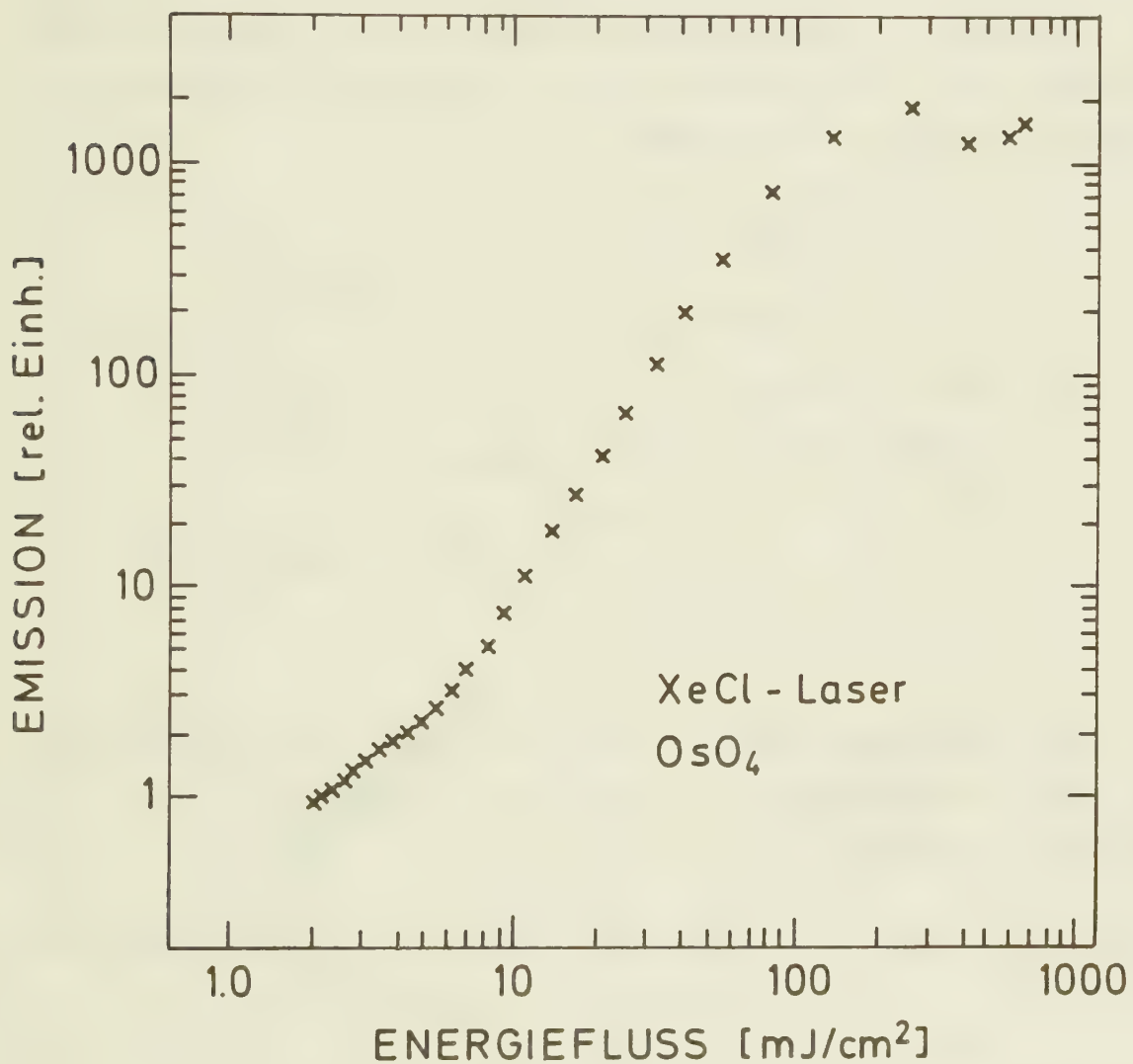


Abb. 19: Energieflußabhängigkeit der Lumineszenz von OsO_4 nach Anregung mit einem XeCl-Laser

Bei einem Energiefluß $\phi = 5 \text{ mJ/cm}^2$ geht dieser Prozeß in einen Prozeß zweiter Ordnung über. Aus dem Kurvenverlauf ist beim Wechsel der Ordnungen keine Sättigung erkennbar. Erst ab $\phi = 40 \text{ mJ/cm}^2$ findet sie statt und beendet die Abfolge der Vorgänge zu hohen Energieflüssen. Es gilt

- (1) $S(\phi) \sim \phi$ $\phi < 5 \text{ mJ/cm}^2$
 (2) $S(\phi) \sim \phi^2$ $5 \text{ mJ/cm}^2 < \phi < 40 \text{ mJ/cm}^2$
 (3) $S(\phi) \sim \text{konst}$ $\phi > 40 \text{ mJ/cm}^2$

Es liegen also 3 Bereiche vor: Im Bereich (1) genügt ein Photon, um den Lumineszenzprozeß in Gang zu setzen. Für Bereich (2) benötigt man bereits zwei Photonen entsprechend einer Ordnung zwei in ϕ . Der Prozeß benötigt doppelt soviel Energie um abzulaufen. Im Bereich (3) sättigen die Prozesse. Das Leuchten wird unabhängig vom Laserenergiefluß. Sättigung tritt ein, wenn die Zahl der vorhandenen N_V und der emittierenden Teilchen N_A übereinstimmt

$$N_V = N \cdot L \cdot \pi \cdot R^2 =$$

$$= 2,5 \cdot 10^{13} \cdot 0,0107 \cdot \pi \cdot R^2 \quad \text{bei } 1 \text{ } \mu\text{b}$$

mit R = Strahldurchmesser

$$N_A = E_{\text{abs}}/E_{\text{Photon}}$$

$$\text{Annahme: Emission im Roten, } E_{\text{Photon}} = 3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$N_A = E_o \cdot \sigma \cdot N \cdot L/E_{\text{Photon}} =$$

$$= 10^{-3} \cdot 2,6 \cdot 10^{-18} \cdot 2,5 \cdot 10^{13} \cdot 0,0107/3 \cdot 10^{-19}$$

mit $N_A = N_V$ ergibt sich

$$R = 0,05 \text{ cm}$$

$L = 0,0107 \text{ cm}$ ergibt sich aus der Abbildung auf ein Element des OSA. Bei einem Strahldurchmesser von 1 mm , also in der Nähe des Fokus, ist Sättigung zu erwarten.

Simuliert man die Lumineszenz durch Addition der beobachteten Abhängigkeiten:

$$S(\phi) = a \cdot \phi + b \cdot \phi^2 = \phi (a + b \phi)$$

so ergibt sich ein allmählicher Übergang der Ordnung des Prozesses von 1 nach 2. Der in der Messung gefundene Verlauf zeigt jedoch einen exakten Wechsel der Ordnung bei $\phi = 5 \text{ mJ/cm}^2$. D.h. die Prozesse laufen nicht parallel und gleichberechtigt ab. Bis zum Schwellwert dominiert der lineare, ab da der quadratische Vorgang. Der Übergang ist nicht kon-

tinuierlich, sondern scharf. Entweder folgt die Lumineszenz $S(\phi) \sim \phi$ oder $S(\phi) \sim \phi^2$, aber nie $S(\phi) \sim a\phi + b\phi^2$.

Um eine Verbindung zu den Daten aus den Spektren zu bekommen, werden die gleichen Abhängigkeiten mit Breitbandfiltern vor der Kamera bei 450 nm (blau, $\Delta\lambda = 50$ nm) und 650 nm (rot, $\Delta\lambda = 50$ nm) aufgenommen. Aus Abbildung 20 erkennt man sofort die Korrelation der spektralen Veränderung mit den Prozessen.

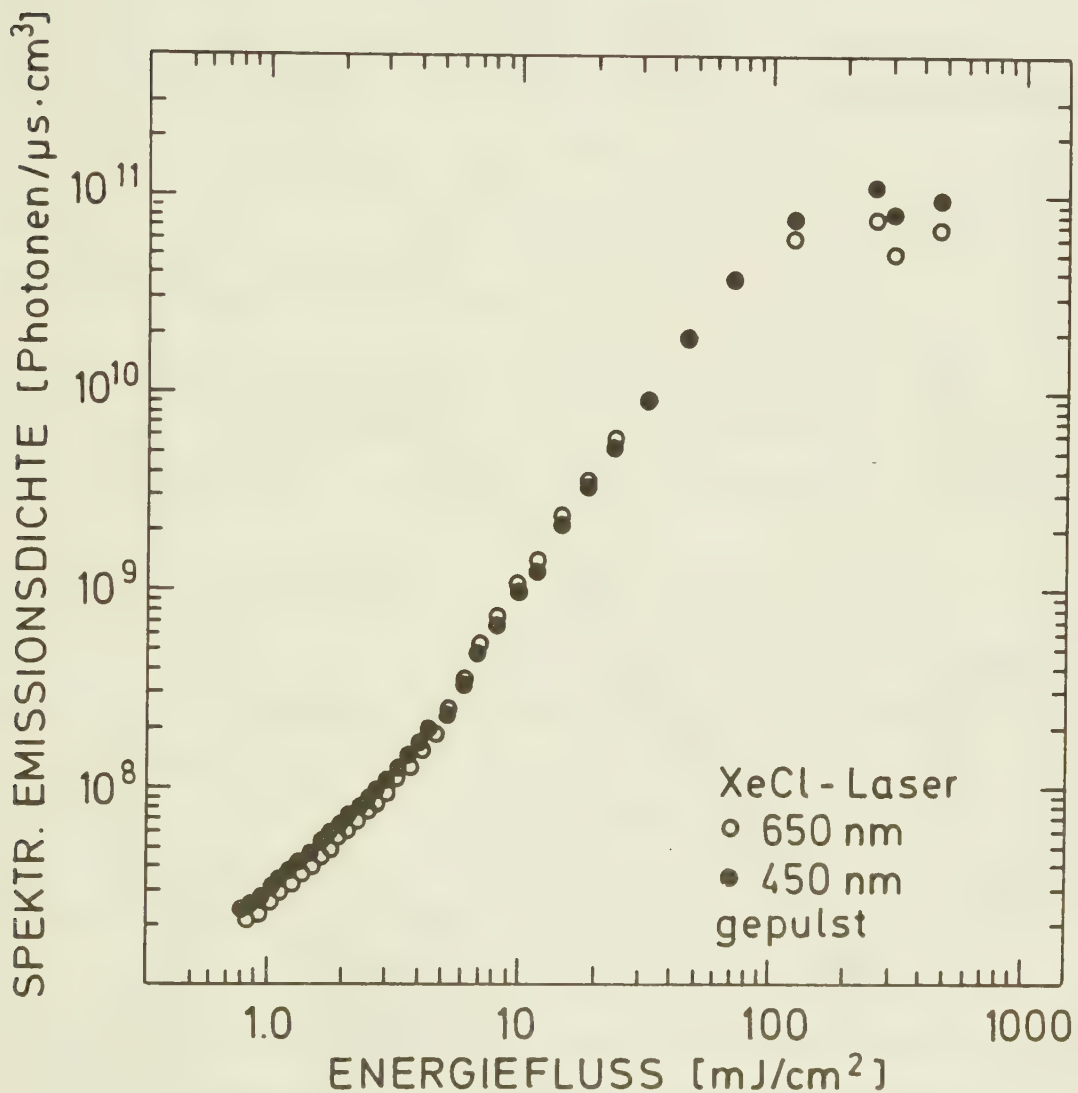


Abb. 20: Energieflußabhängigkeit des Blau- (450 nm) und Rotanteils (650 nm) der Lumineszenz von OsO_4 nach XeCl-Laseranregung

Im linearen Fall überwiegt der Blauanteil und im quadratischen Bereich herrscht Rot vor. In der Sättigung tritt Rot wieder zugunsten von Blau zurück. Die Veränderung der Spektren geschieht genau beim Übergang der Ordnungen. Die spektrale Verschiebung ist also mit den verschiedenen Prozessen verknüpft.

1.2.b UV-Anregung bei 248 nm

Die UV-Anregung ist auch mit Photonen kleinerer Wellenlänge möglich: Für den KrF-Excimerlaser bei 248 nm und 5,01 eV wird die Lumineszenz in einem Prozeß zweiter Ordnung erzeugt. Der lineare Fall existiert nicht (Abbildung 21). Zu höheren Laserenergieflüssen hin nimmt die Ordnung ab und sättigt.

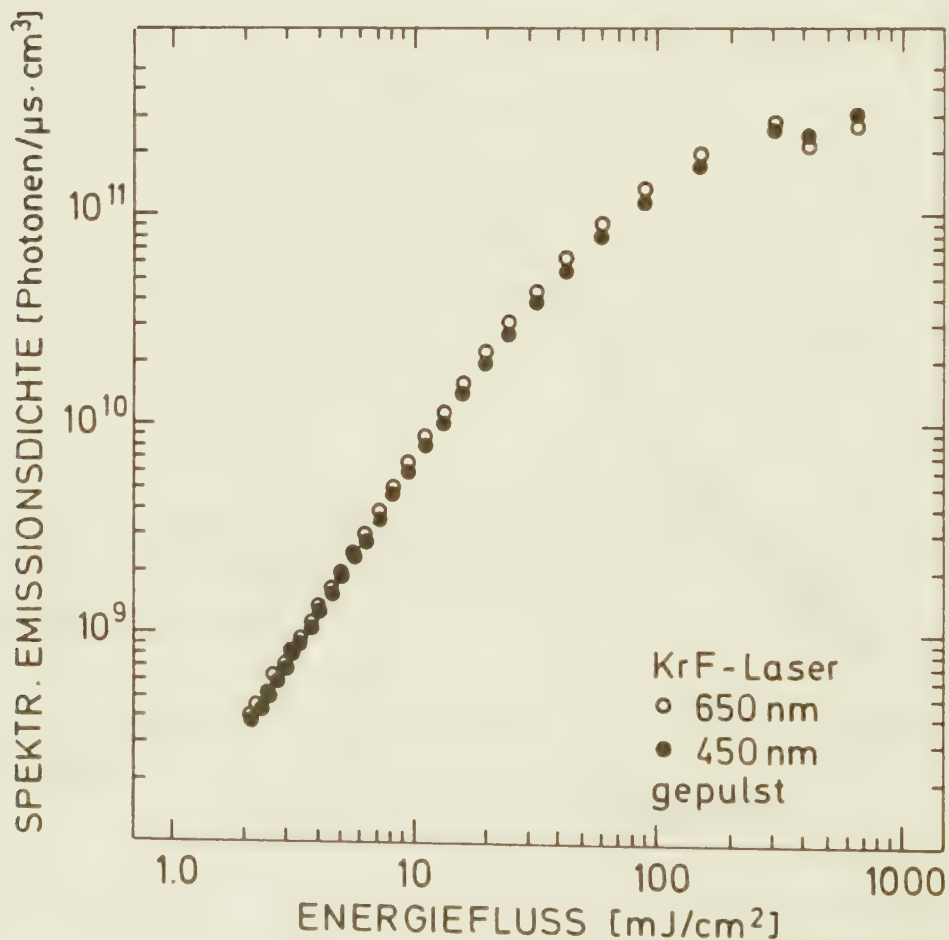


Abb. 21: Energieflußabhängigkeit des Blau- (450 nm) und Rotanteils (650 nm) der Lumineszenz von OsO_4 nach KrF-Laseranregung

Die Zahl der pro Raumwinkel emittierten Photonen ist im Fall des KrF-Lasers etwa viermal so groß wie für den XeCl-Laser. Da der Absorptionskoeffizient für den KrF-Laser den des XeCl-Lasers um einen Faktor 3,7 übertrifft, ist die Zahl der pro absorbierte Energie emittierten Photonen für beide Laser etwa gleich.

Aus den Filterdaten rot/blau erkennt man, daß die Spektren für den Fall der quadratischen Anregung bei einer Laserwellenlänge von 308 nm und 248 nm ähnlichen Verlauf besitzen: Der rote Charakter herrscht vor und geht bei der Sättigung in einen blauen über. Bei der KrF-Laseranregung wird der Prozeß erster Ordnung übersprungen. Entsprechend fehlen auch die Spektren mit verstärkt blauem Anteil bei niedrigen Energieflüssen. Wie in der Diskussion gezeigt wird, würde die Einphotonenanregung bei 248 nm in dissoziative Zustände führen, deren Bruchstücke keine Überschußenergie mehr zur Verfügung hätten, um zu leuchten. Deshalb kann das Molekül OsO_4 nur im Zweiphotonenschritt mit dem KrF-Laser zur Lumineszenz angeregt werden.

Aus dem Vergleich der Anregung bei 308 nm und 248 nm erkennt man, daß die Prozesse und die Spektren einen inneren Zusammenhang besitzen. Sie sind unabhängig von der Wellenlänge der Anregung miteinander verknüpft.

1.2.c. CO_2 -Laseranregung

Im Fall der CO_2 -Laser- und damit Vielphotonenanregung im Infraroten ist mit höheren Ordnungen der Leuchtstärke in der Energieflußabhängigkeit zu rechnen, da es sich um stark nichtlineare Prozesse handelt. /16,51,52/. Es müssen 30 - 40 Infrarotphotonen absorbiert werden, um dem Molekül ebensoviel Energie zur Verfügung zu stellen wie im Fall der UV-Anregung. Dabei durchläuft das Molekül viele rovibronische Zustände.

In Abbildung 22 ist die Ordnung, hier zwischen drei und vier, für eine Anregung bei $10,57 \mu\text{m}$ (P18) zu erkennen. Zudem geht jeder Änderung der Ordnung ein Plateau voraus.

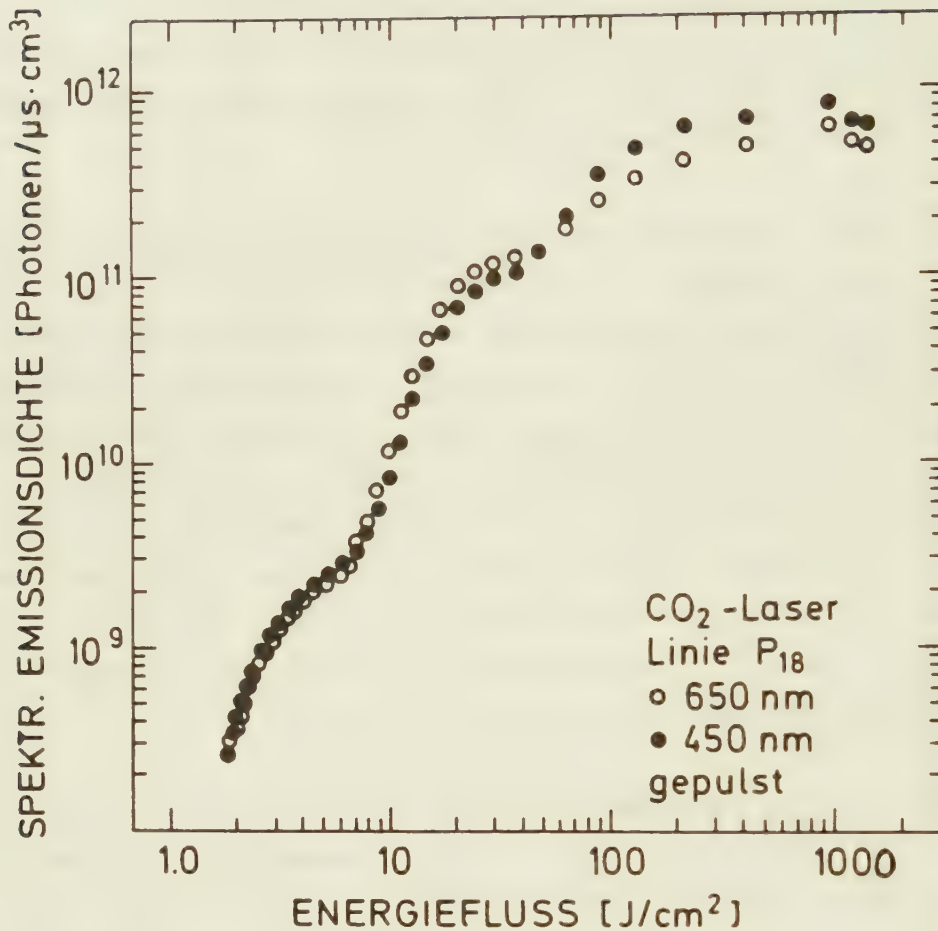


Abb. 22: Energieflußabhängigkeit des Blau- (450 nm) und Rotanteils (650 nm) der Lumineszenz von OsO₄ nach Anregung mit einem CO₂-Laser bei 10,57 μm

Für die Lumineszenzstärke in Abhängigkeit vom Energiefluß des Lasers ergibt sich eine ausgeprägte Stufenform. Es liegen drei Stufen vor. Jeder Bereich verfügt über eine andere Ordnung im Laserenergiefluß (Einzelheiten siehe anschließendes Kapitel IV 1.2.d). Außerdem findet in jedem Plateau eine Änderung des Spektrums statt (Abbildung 22). Auch hier sind also die Spektren und die Prozesse miteinander verknüpft. Die Abfolge der Farbwichtung ist wie bei Anregung mit dem Laser bei 308 nm: blau - rot - blau. Dh.: UV- und IR-Anregung zeigen in der Energieflußabhängigkeit drei Bereiche und somit drei verschiedene Prozesse. Sie entsprechen sich in ihrer spektralen Erscheinungsform und, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, in ihrer Abfolge und ihrem Auftreten

mit zunehmendem Energiefluß. Für den CO_2 -Laser sind die einzelnen Vorgänge durch Plateaus getrennt.

1.2.d. CO_2 -Laseranregung bei verschiedenen Frequenzen

Im letzten Abschnitt wurde die Erscheinungsform der drei Prozesse, die zum Leuchten führen, dargelegt. Wie ändern sich im Fall der IR-Vielphotonenanregung diese Vorgänge, wenn sich die Frequenz der Anregungsphotonen ändert?

Hierfür gibt Abbildung 23 Aufschluß: In ihr ist das Leuchten (ohne Filter) bei zwei Frequenzen dargestellt.

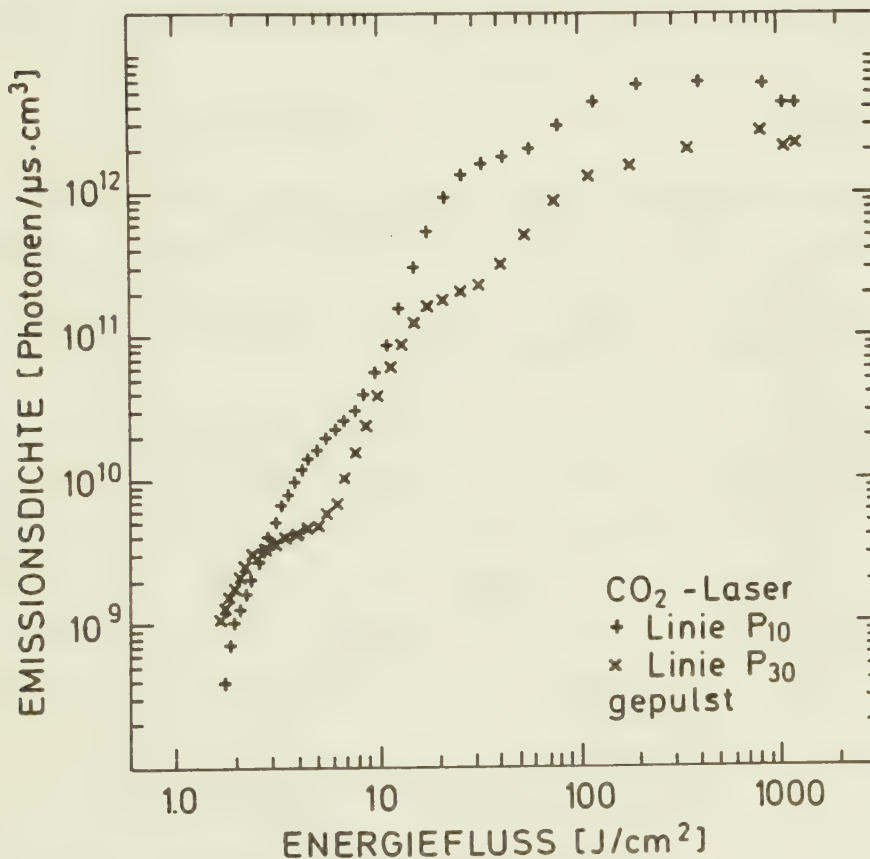


Abb. 23: Energieflußabhängigkeit der Lumineszenz von OsO_4 nach Anregung mit einem CO_2 -Laser bei $10,49 \mu\text{m}$ (P₁₀) und $10,70 \mu\text{m}$ (P₃₀).

Am auffallendsten ist dabei die Verschiebung der Sättigungsbereiche mit der Laserfrequenz: Je kürzer die Wellenlänge, zu desto höheren Energieflüssen wandert die Stufe. Bezeichnet man den Energiefluß an dem Plateau mit ϕ_s , so ergibt sich für jede Laserfrequenz ν ein Wert $\phi_s(\nu)$. Für jedes Plateau kann wiederum eine derartige Reihe $\phi_s(\nu)$ aufgestellt werden.

Entsprechend den Messungen zu Abbildung 23 werden mit weiteren sieben Laseranregungsfrequenzen die Energieflüsse am Plateau des ersten und zweiten Prozesses aufgenommen. Sie sind in Abbildung 24 frequenzabhängig dargestellt. Die Werte ϕ_s des dritten Prozesses sind nur ungenau zu bestimmen, da kein weiterer Vorgang mehr zu höheren Energieflüssen folgt und damit kein zusätzlicher Anhaltspunkt vorliegt. Sie werden hier nicht im Einzelnen untersucht. Auch die unterschiedliche Zahl der nachgewiesenen Photonen am Plateau bei Veränderung der Laserfrequenz wird im Augenblick nicht weiter behandelt. Der Effekt spiegelt sich im Vielphotonenabsorptionsquerschnitt deutlich wider und wird dort diskutiert und geklärt.

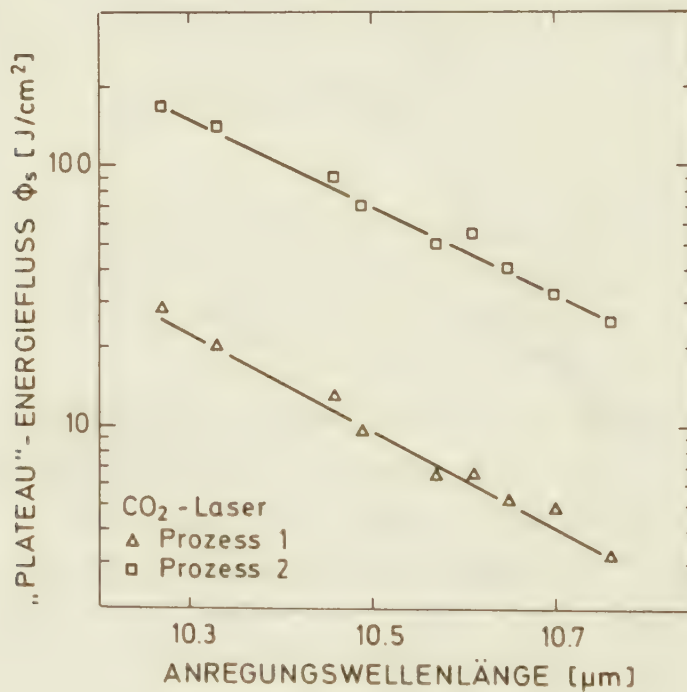


Abb. 24: Energieflußwerte an den Übergängen (bzw. Plateaus) zwischen Prozeß 1 und 2 ($\phi_{s1}(\nu)$) und Prozeß 2 und 3 ($\phi_{s2}(\nu)$) für die Lumineszenz von OsO_4 bei verschiedenen CO_2 -Laserfrequenzen.

Die Geraden werden mit der kleinsten quadratischen Abweichung angepaßt.

Es ergeben sich dabei folgende Werte:

$$\begin{aligned}\phi_{s1}(\nu) &= 3,32 \cdot 10^{-19} \cdot \exp(0,047 \cdot \nu) & [\text{J/cm}^2] \\ \phi_{s2}(\nu) &= 1,207 \cdot 10^{-16} \cdot \exp(0,043 \cdot \nu) & [\text{J/cm}^2]\end{aligned}$$

mit ν in $[\text{cm}^{-1}]$

Für die weitere Behandlung der Ergebnisse wird angenommen, daß es neben anderen Übergängen im Molekül einen Bereich gibt, der für einen bestimmten Prozeß, z.B. Prozeß 1 (Abbildung 23) den "Flaschenhals" darstellt und für die beobachteten Abhängigkeiten verantwortlich ist. Er soll durch seine Anregungswahrscheinlichkeit p charakterisiert werden:

$$p = p_0 \cdot f(\nu) \cdot g(\phi) = p(\nu, \phi) \quad \hat{=} \text{Grundformel}$$

mit $f(\nu)$ und $g(\phi)$ Funktionen einer Veränderlichen

Dh: Die Wahrscheinlichkeit ist von der Anregungsfrequenz ν und dem Energiefluß ϕ abhängig. Die Funktionen für ν und ϕ sind separierbar.

Die Gesamtfunktion $p(\nu, \phi)$ kann auf zwei Arten bestimmt werden:

a) In einem Experiment, in dem die Energieflußabhängigkeit so charakteristisch verläuft, daß es möglich ist, Bereiche mit gleicher Anregungswahrscheinlichkeit p bei verschiedenen Frequenzen ν zu bestimmen. Die Lumineszenz zeigt hier ein Plateau. Dort wird $p(\nu, \phi_s) = \text{konst}$ für alle Frequenzen, denn an dieser Stelle laufen die gleichen Vorgänge ab, unabhängig von ϕ und ν .

b) In einem Experiment, bei dem mit zwei Laserfrequenzen angeregt wird. Die Bedingungen für die Absorption der Frequenz ν_1 bleiben gleich. Die Frequenz ν_2 wird bei gleichbleibendem Energiefluß und Zeitverzögerung durchgestimmt. Mit ν_1 werden die Moleküle in bestimmten Zuständen präpariert und mit ν_2 die Anregungsmöglichkeiten in höhere Niveaus abgetastet. Es gilt $g(\phi) = \text{konst.}$, $f(\nu)$ wird durch ν_2 bestimmt.

Für die Methode a) ergibt sich bei Stufe 1 mit den Werten aus dieser Messung (Abbildung 24)

$$\begin{aligned} p(\nu, \phi) &= p_0 \cdot f_1(\nu) \cdot g_1(\phi_{s1}) = \text{konst} \\ g(\phi_{s1}) &= \text{konst}' / f_1(\nu) = \text{konst}'' \exp(0,047 \nu) \\ \text{damit } f_1(\nu) &\sim \exp(-0,047 \nu) \end{aligned}$$

Bei Anwendung der Möglichkeit b) gilt

$$\begin{aligned} p(\nu, \phi) &= p_0 \cdot f_1(\nu) \cdot g(\phi) \text{ mit } \phi = \text{konst} \\ \text{damit } p(\nu, \phi) &= \text{konst}''' \cdot f(\nu) \\ \text{und } f_1(\nu) &\sim \exp(-0,061 \nu) \\ \text{ebenfalls für Stufe 1} \end{aligned}$$

Die Werte für b) wurden /51/ entnommen und angepaßt.

Damit kann gesagt werden, daß die aus der Messung des frequenzabhängigen Energieflusses am Plateau und aus der Zweifrequenzmessung erhaltenen Daten bis auf ca 20% übereinstimmen.

Einsetzen in die Grundformel ergibt

$$\begin{aligned} p(\nu, \phi_{s1}) &= p_0 \cdot f_1(\nu) \cdot g_1(\phi_{s1}) = \\ &= p_0 \cdot \exp(-0,061 \nu) \cdot g_1(\phi_{s1}) = \\ &= p_0' \exp(-0,061 \nu) \cdot g_1(\text{konst}' \cdot \exp(0,047 \nu)) \\ &= \text{konst} \\ \text{damit } \exp(-0,061 \nu) \cdot g_1[\exp(0,047 \nu)] &= \text{konst}'' \end{aligned}$$

$$g_1(\phi) = \phi^{(0,061/0,047)} = \phi^{1,3}$$

Die Leuchtwahrscheinlichkeit lautet für Stufe 1

$$p(\nu, \phi) = p_0 \cdot e^{-0,061\nu} \cdot \phi^{1,3}$$

Der Prozeß, der in Stufe 1 einen Flaschenhals und ein Plateau besitzt, folgt einer Anregungswahrscheinlichkeit $p(\nu, \phi)$. Hiermit wird zum erstenmal eine Frequenz- und Energieflußabhängigkeit für einen Lumineszenzprozeß nach IR-Vielphotonenanregung bestimmt. Man beachte, daß dadurch

der Vorgang des Leuchtens von der Anregung in niedrige Schwingungsniveaus entkoppelt wird. Es sind also zwei Ordnungen zu unterscheiden: Die Ordnung des Gesamtprozesses, wie sie aus der Energieflußabhängigkeit direkt abzulesen ist (Tab. 7) und die Ordnung des isolierten Lumineszenzprozesses, die aus der Anregungswahrscheinlichkeit bestimmt wird und sich einzig aus dem Frequenzverhalten ableitet.

Z.B. falls
$$p_g(\nu, \phi) = p_0 \cdot e^{-2\nu} \cdot (4\phi^4 - \phi^8)$$

mit ϕ - Abhängigkeit des Gesamtprozesses $\sim (a\phi^4 - \phi^8)$

und $\phi_s(\nu) = e^\nu$ Frequenzabhängigkeit des Lumineszenzprozesses gilt

$$\begin{aligned} p_L(\nu, \phi_s) &= \text{Konst} = p_0 \cdot e^{-2\nu} \cdot [g_1(4e^{4\nu}) - g_2(e^{8\nu})] \\ &= p_0 \cdot [e^{-2\nu} \cdot g_1(4e^{4\nu}) - e^{-2\nu} \cdot g_2(e^{8\nu})] \end{aligned}$$

damit
$$g_1(\phi) = \phi^{\frac{1}{2}}; \quad g_2(\phi) = \phi^{\frac{1}{4}}$$

und
$$p_L(\nu, \phi) = p_0 \cdot e^{-2\nu} (2\phi^2 - \phi^2) = p_0 \cdot e^{-2\nu} \cdot \phi^2$$

Die Ordnung des Lumineszenzprozesses in ϕ wird nur durch $e^{-2\nu}$ und e^ν bestimmt. Die Ordnung des Gesamtprozesses geht nicht ein. Wenn der Lumineszenzprozeß mit Ordnung 1,3 sättigt, wäre zu erwarten, daß die Ordnung des nachfolgenden Prozesses um 1,3 sinkt. In Wirklichkeit nimmt sie um 1,2 zu (ΔO_{12} in Tab. 7).

Linie	cm ⁻¹	0(1)	0(2)	0(3)	ΔO_{12}	ΔO_{23}
P ₃₀	935	2,5	3,9	1,7	1,4	-2,2
P ₂₆	939	2,1	3,6	1,6	1,5	-2,0
P ₂₂	942	2,4	3,6	1,5	1,2	-2,1
P ₁₈	946	2,9	3,9	1,2	1,0	-2,7
P ₁₄	950	3,0	4,0	1,2	1,0	-2,8
P ₁₀	953	3,3	3,8	1,0	0,5	-2,8
Mittelwert		2,6	3,8	1,45	1,22	-2,36

Tab. 7: Frequenzabhängige Ordnung der Gesamtprozesse

Der nachfolgende Lumineszenzprozess hat mithin die Ordnung

$$1,3 + 1,2 = 2,5 \text{ in } \phi$$

$$p(u, \phi) = p_0 \cdot f_2(u) \cdot \phi^{2,5}$$

Aus der Messung des Plateauenergieflusses für die zweite Stufe erhält man (Abbildung 24)

$$p(u, \phi_{s2}) = p_0 \cdot f_2(u) \cdot g(\exp(0,042 u)) = \text{konst}$$

$$p(u, \phi_{s2}) = \text{konst}' f_2(u) \cdot \exp(0,042 \cdot u \cdot 2,5)$$

$$\text{damit } f_2(u) = \exp(-0,105 u)$$

Die Frequenz- und Energieflußabhängigkeit des zweiten Leuchtprozesses wird beschrieben durch

$$p(u, \phi) = p_0 \cdot \exp(-0,105 u) \phi^{2,5}$$

Der Lumineszenzvorgang besitzt eine stärkere Frequenzabhängigkeit und eine höhere Ordnung in ϕ . Falls er sättigt, ist eine Abnahme der Ordnung um 2,5 zu erwarten. Aus Tabelle 7 sieht man eine mittlere Abnahme $\Delta 0_{23}$ um 2,4. Der dritte Leuchtprozeß ist demnach kein neuer Prozeß, sondern nur durch die Sättigung des zweiten gegeben. Seine Ordnung spiegelt die Ordnung der Vielphotonenabsorption im Energiefluß ϕ wider.

Die Sättigung wird durch folgende Rechnung anschaulich:

Die absorbierte Energie beträgt:

$$E_{abs} = E_0 \cdot \sigma \cdot N \cdot L = 8,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}$$

$$\text{mit } \sigma = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$N(1 \mu\text{bar}) = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$L = 0,0107 \text{ cm}$$

$$E_0 = 1,25 \text{ J}$$

Die angeregten Moleküle leuchten im Roten entsprechend einer Energie E_L von ca $3 \cdot 10^{-19}$ J. Es können also $E_{\text{abs}}/E_L = 8,4 \cdot 10^{-8} / 3 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,8 \cdot 10^{11} = N_A$ Moleküle angeregt werden. Die im Volumen vorhandene Anzahl von Molekülen $N_V(1 \mu\text{bar})$ beträgt:

$$N_V = 2,5 \cdot 10^{13} \cdot 0,0107 \cdot \pi \cdot R^2$$

mit R dem Radius des Laserstrahls.

Sättigung tritt für $N_V = N_A$ ein, dh. ab $R = 5 \text{ mm}$ ist der Effekt möglich. Er wird durch Emission bei kürzeren Wellenlängen und Verlustprozessen erst bei kleinerem Radius einsetzen, im Vergleich zur UV-Anregung aber bereits bei größeren Radien stattfinden.

Es liegen somit zwei Lumineszenzvorgänge fest, die durch die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt sind

$$\begin{array}{ll} p_1 \sim \exp(-0,047 \nu) \cdot \phi^{1,3} & \text{Leuchtprozeß 1} \\ p_2 \sim \exp(-0,105 \nu) \cdot \phi^{2,5} & \text{Leuchtprozeß 2} \end{array}$$

Sie beschreiben Übergänge von angeregten Schwingungszuständen in noch höher angeregte Niveaus, die dann zur Lumineszenz führen.

Da die Abhängigkeiten aus zwei Messungen abgeleitet sind, bei denen der angeregte Schwingungszustand, von dem die weitere Anregung zur Lumineszenz erfolgt, nicht identisch sein muß, sondern nur in einem gemeinsamen Bereich liegt, sind die Zahlen mit einem Fehler von 30% behaftet. Ein genaueres Verfahren zur Isolierung der Anregung in niedrige Schwingungszustände und des Leuchtens gibt es derzeit nicht. Vielmehr wird hier die Trennung der Vorgänge zum erstenmal vorgenommen. Im Molekül laufen die beiden Leuchtprozesse nebeneinander ab: Hierzu gibt es folgende Kombinationsmöglichkeiten:

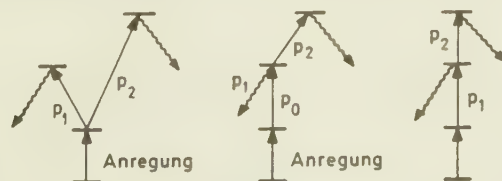


Abb. 25: Mögliche Kombinationen der Lumineszenzprozesse

zu a)

$$p_1 = c_1 \cdot \phi^{1,3}$$

$$p_2 = c_2 \cdot \phi^{2,5}$$

Ausgehend von einem gemeinsamen Zustand werden die verschiedenen Prozesse mit entsprechenden Wahrscheinlichkeiten angeregt. Sie laufen nebeneinander ab. Ihre Ordnungen in ϕ sind nicht gekoppelt.

zu b)

$$p_0 \cdot p_1 = c_1 \cdot \phi^{1,3}$$

$$p_0 \cdot p_2 = c_2 \cdot \phi^{2,5}$$

$$p_1 + p_2 = 1$$

Lösung:

$$p_1 = c' / (c' + \phi^{1,2}) \quad \text{mit } c' = c_1/c_2$$

$$p_2 = \phi^{1,2} / (c' + \phi^{1,2})$$

$$p_0 = c_1 \cdot \phi^{1,3} + c_2 \cdot \phi^{2,5}$$

Beide Prozesse durchlaufen den ersten leuchtenden Zustand, der mit p_0 angeregt wird. p_1 gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit er leuchtend zerfällt und p_2 beschreibt die weitere Anregung in den zweiten Zustand mit anschließender Lumineszenz.

zu c)

$$p_1 = c_1 \cdot \phi^{1,3}$$

$$p_1 \cdot p_2 = c_1 \cdot c_2 \cdot \phi^{2,5}$$

$$p_2 = c_2 \cdot \phi^{1,2}$$

Falls Prozeß 1 sättigt und $p_1 \sim c_1 = \text{konst.}$, gibt p_2 die ϕ - Abhängigkeit nicht mehr wider.

Das Plateau der Lumineszenz in der Energieflußabhängigkeit kann durch keine der Prozeßkombinationen widergegeben werden. Hierzu ist ein Verlustkanal nötig mit einer Ordnung größer als der des Gesamtprozesses.

Z.B.

$$p \sim - c \cdot \phi^6.$$

Mit zunehmendem Energiefluß gelangen die Moleküle in noch höhere Zustände und durchlaufen dabei Kanäle, die nicht nur zur Lumineszenz, sondern auch z.B. zur Dissoziation in nicht leuchtende Bruchstücke führen.

Bei XeCl-Laseranregung treten diese Bereiche nicht auf, da sie durch die große Photonenenergie übersprungen werden. Der KrF-Laser liegt mit seinem ersten Photon in einem solchen Verlustbereich und führt erst mit der Zweiphotonenanregung zur Lumineszenz. Bei IR-Vielphotonenanregung werden alle möglichen Kanäle mit steigendem ϕ sukzessive durchlaufen. Die Eigenart der Plateaubildung für den CO₂-Laser ist also auf die Konkurrenz zwischen Leucht- und Verlustkanälen in diesem Energieflußbereich zurückzuführen. Sie kann zur Bestimmung der Abhängigkeiten der Lumineszenzvorgänge herangezogen werden.

Damit sind die beiden Grundprozesse, ausgehend von höheren rovibronischen Zuständen, in ihrer Frequenz- und Energieflußabhängigkeit durch eine Übergangs- bzw. Leuchtwahrscheinlichkeit gegeben.

Die Leuchtwahrscheinlichkeit des Gesamtprozesses wird bestimmt durch

$$L(\nu, \phi) = b_0(\nu) \cdot \prod_{i=1}^n p_i(\nu, \phi)$$

Dabei ist $b_0(\nu)$ die Besetzung des Grundzustandes und $p_i(\nu, \phi)$ die Anregungswahrscheinlichkeiten der nachfolgenden Einzelprozesse. Von diesen Einzelprozessen ist der letzte in der Reihenfolge zu höheren Zuständen, der schließlich zum Leuchten führt, bekannt. Er wird isoliert:

$$\begin{aligned} L(\nu, \phi) &= b_0(\nu) \prod_{i=1}^{n-1} p_i(\nu, \phi) \cdot p_n(\nu, \phi) \\ &= b(\nu, \phi) \cdot p_n(\nu, \phi) \end{aligned}$$

Der Rest $b(\nu, \phi)$ heißt Multiphotonenabsorptionsspektrum und ist energieflußabhängig. Er schließt sowohl die Besetzung des Grundzustandes ein, die sonst im Einphotonenabsorptionsspektrum bestimmt wird, als auch die Übergangswahrscheinlichkeiten zu höheren Schwingungszuständen.

$$b(\nu, \phi) = L(\nu, \phi) / p_n(\nu, \phi)$$

Für die Auswertung wird $\phi = \text{konst}$ gewählt. Die Energieflußabhängigkeit spielt dann keine Rolle mehr.

$L(\nu, \phi = \text{konst})$ wird aus dem frequenzabhängigen Lumineszenzsignal der Messung entnommen. $p_n(\nu, \phi)$ ist für den verwendeten Energiefluß bekannt. Das Multiphotonenspektrum für $\phi = 3 \text{ J/cm}^2$ und $\phi = 12 \text{ J/cm}^2$ ist in Abbildung 26 zusammen mit dem linearen Absorptionskoeffizienten dargestellt.

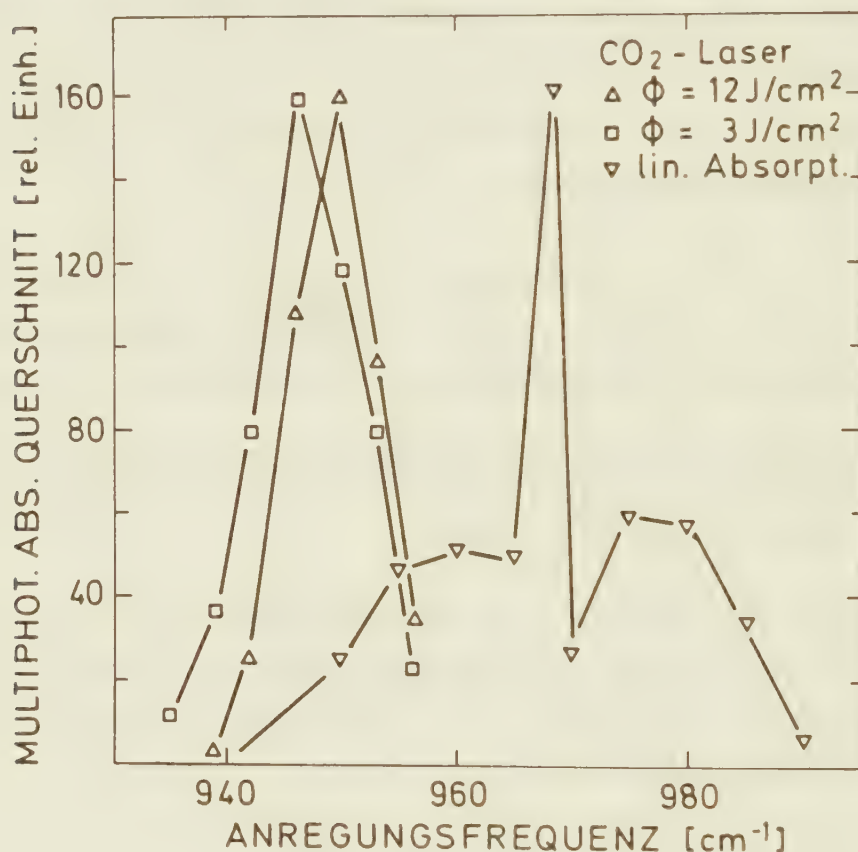


Abb. 26: Normierte Multi- und Einphotonenabsorptionskoeffizienten für OsO_4 . Das Maximum der Absorption ist für die Vielphotonenanregung ins Langwellige verschoben.

Dabei ist eine deutliche Verschiebung des Maximums der Absorption in den langwelligen Bereich zu beobachten. D.h., daß nicht mehr die bei der Absorption des ersten Photons optimale Wellenlänge im Maximum liegt. Durch die Anharmonizität des Potentials verringert sich vielmehr der Abstand zwischen den Schwingungsniveaus. Die Photonen, die mit zunehmender Schwingungsquantenzahl in die Vibrationsleiter passen, besitzen immer weniger Energie. Bei der Vielphotonenabsorption, die sich aus dem Produkt der Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelschwingungen zu-

sammensetzt, hat das zur Folge, daß das Absorptionsmaximum langwellig verschoben ist. Durch höhere Energieflüsse werden die Linien verbreitert (Power broadening). Die Anregung verliert an Selektivität, Übergänge, die bisher ungünstig lagen, werden durch ihre erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit und die größere Grundzustandsbesetzung bevorzugt. Im Extremfall würde man ohne Selektivität bei großen Energieflüssen ein Vielphotonenspektrum erwarten, das mit der Grundzustandsbesetzung bzw. der Einphotonenabsorptionswahrscheinlichkeit zusammenfällt. Mit zunehmendem Energiefluß nähert sich das Vielphotonenspektrum dem Einphotonenspektrum an und verschiebt sich ins Kurzwellige. Dieser Trend ist in Abbildung 26 deutlich.

1.3. Druckabhängigkeit

Die Ordnungen der Prozesse in dem Energiefluß ϕ sind aus den bisher beschriebenen Messungen bekannt. Greift man z.B. einen Prozeß heraus, der quadratisch mit ϕ verläuft, so ist aus dieser Kenntnis noch nicht abzuleiten, ob zwei Photonen pro Molekül absorbiert werden, oder ob zwei Moleküle, die jeweils ein Photon absorbieren, rekombinieren. Aufschluß hierüber liefert die Druckabhängigkeit. Sie wird mit dem Signal zu Beginn der Lumineszenz in der Energieflußanordnung aufgenommen. In Abbildung 27 sind die Meßwerte in Abhängigkeit vom Druck für den CO_2 -Laser bei $\phi = 456 \text{ J/cm}^2$ dargestellt.

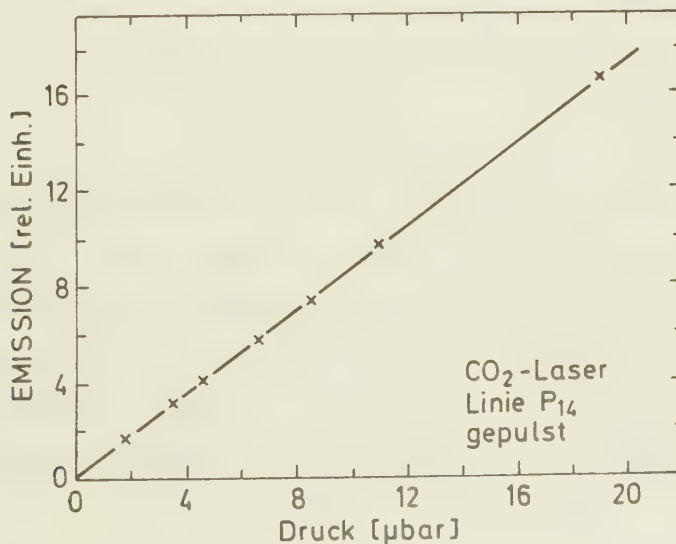


Abb. 27: Gepulstes Lumineszenzsignal für OsO_4 nach CO_2 -Laseranregung in Abhängigkeit vom Druck

Die Meßkurve wird sehr gut durch eine Nullpunktsgerade angepaßt:

$$S \sim p^x \quad ; \quad x = 1$$

mit Lumineszenzsignal S , Druck p

x ist dabei die Ordnung des Prozesses mit dem Druck. Für eine Gerade gilt $x = 1$. Bei einer Beobachtungszeit von 400 nsec geht der Zerfall nicht ein.

Diese Art der Auswertung wird für verschiedene Energieflüsse des UV- und CO_2 -Lasers gewählt, so daß man zu einer Druckordnung in Abhängigkeit von ϕ kommt, siehe Abb. 28 und 29.

Die Ordnung des Prozesses im Druck bewegt sich für den gesamten Energieflußbereich um eins. Kleine Abweichungen kommen durch Absorption des Lasers beim Durchgang durch die Zelle zustande, die sich insbesondere bei höheren Drücken (ab 20 μbar) auswirken und zu einer Verminderung des Signals und Erniedrigung der Ordnung führen.

z.B.: Für eine Absorptionslänge von 10 cm, $p = 100 \mu\text{bar}$ und

$\sigma_{\text{XeCl}} = 2,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ ergibt sich eine Energieverminderung um 6,5%.

$$\Delta E/E = \sigma \cdot N \cdot L$$

Dieser Effekt ist bei CO_2 -Laseranregung geringer.

$$(\sigma_{\text{CO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2)$$

Hier liegt der Wert der Druckordnung exakt bei eins für alle Energieflüsse.

Das Lumineszenzsignal ist also für UV- und IR-Anregung unabhängig vom Energiefluß des Lasers immer linear mit dem Druck. Die untersuchten Prozesse gehen von Anregungen in einem Molekül aus und benötigen keine weitere Energieübertragung von anderen Molekülen. Die Ordnungen der Anregungsvorgänge in ϕ werden nicht durch zusätzliche kinetische Prozesse bestimmt.

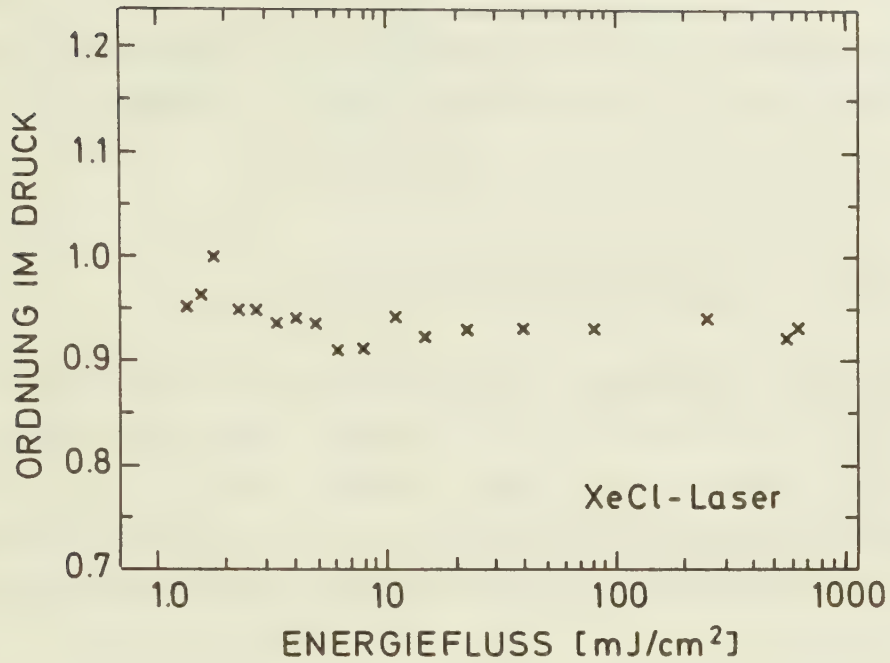


Abb. 28: Die Ordnung des Prozesses im Druck in Abhängigkeit vom Energiefluß für OsO_4 nach XeCl-Laseranregung

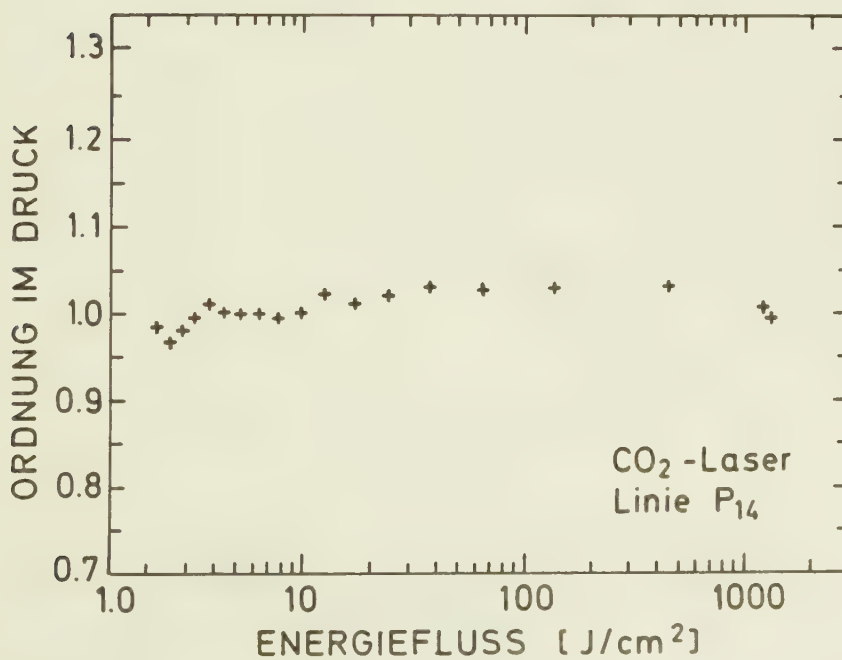


Abb. 29: Ordnung des Prozesses im Druck in Abhängigkeit vom Energiefluß für OsO_4 nach CO_2 -Laseranregung (P_{14})

2. Zerfall

Das bisherige Augenmerk galt der Entstehung der Lumineszenz. Nach der Anregung unterliegen die Moleküle gaskinetischen Stößen, Emission, Löschung, interner Umwandlung und anderen Vorgängen. Sie bestimmen den Zerfall. Diese Prozesse werden im folgenden untersucht.

2.1 Zerfall in verschiedenen Spektralbereichen

Aus den Daten über die Spektren bei der Anregung ist bekannt, daß sich die Lumineszenz strukturlos über den gesamten sichtbaren Bereich erstreckt. Diese Erscheinungsform läßt erwarten, daß sich der Zerfall ebenfalls komplex darstellt. Deshalb soll die zeitliche Veränderung zunächst in unterschiedlichen Frequenzbereichen der Emission untersucht werden.

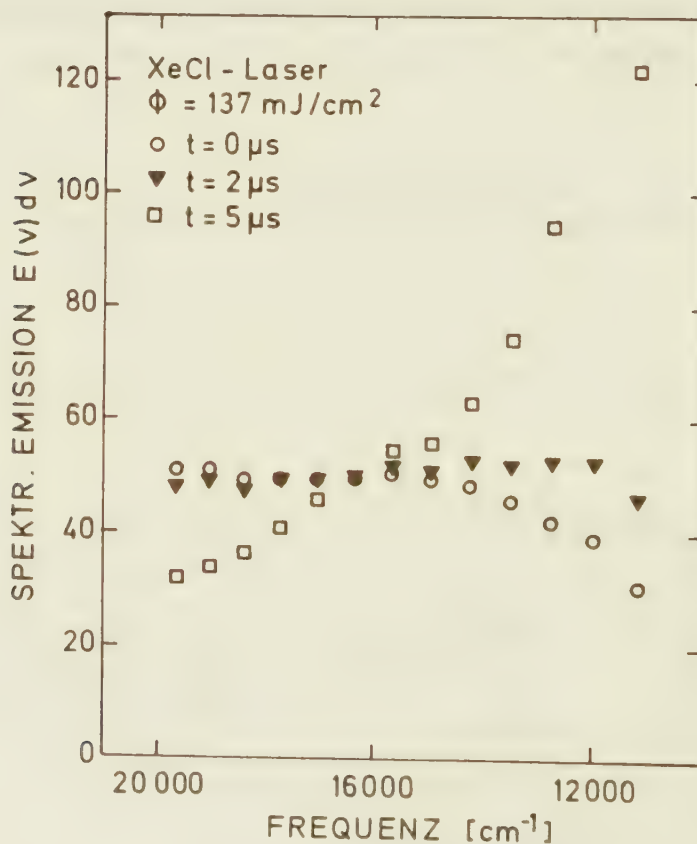


Abb. 30: Zeitliche Entwicklung der Spektren von OsO_4 nach XeCl-Laseranregung bei $p = 100 \mu\text{b}$ und $\Phi = 137 \text{ mJ/cm}^2$

2.1.a Zerfall nach XeCl-Laseranregung

Der breite Verlauf des Spektrums nach Anregung bei 308 nm ist dokumentiert in Abbildung 15. In Abbildung 30 ist seine zeitliche Entwicklung bei 100 μbar dargestellt. Dabei wird auf den Wert bei 17357 cm^{-1} normiert.

In Abbildung 30 ist eine Veränderung der Form des Spektrums mit der Zeit zu erkennen. Es findet eine Rotverschiebung statt, oder mit anderen Worten: Der blaue Anteil des Spektrums zerfällt unter Stößen schneller als der rote. Die Variation zieht sich kontinuierlich über den gesamten sichtbaren Bereich.

Die zeitliche Abnahme der Lumineszenz bei einer Emissionsfrequenz und nur einer Anregungsstufe folgt einem rein exponentiellen Zerfall $S(t) = S_0 \cdot e^{-kt}$ mit k als Zerfallskonstante und $S(t)$ als Lumineszenzsignal. In Abbildung 31 ist er für $\nu = 23029\text{ cm}^{-1}$ aufgetragen.

Der Zerfall ändert sich mit der emittierten Wellenlänge λ . Der Gesamtverlauf im sichtbaren Bereich wird durch eine Zerfallskonstante $k(\lambda)$ beschrieben. In Abbildung 32 ist $k(\lambda)$ für zwei Intensitäten dargestellt.

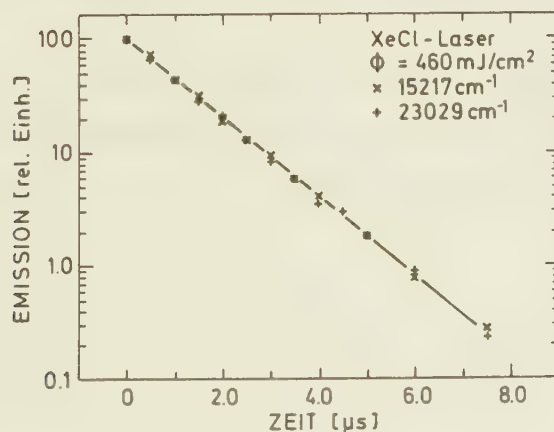


Abb. 31: Rein exponentieller Zerfall bei der Emissionsfrequenz $\nu = 23029\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 15217\text{ cm}^{-1}$ von OsO_4 bei $p = 100\text{ }\mu\text{bar}$ für XeCl-Laseranregung bei $\phi = 450\text{ mJ/cm}^2$

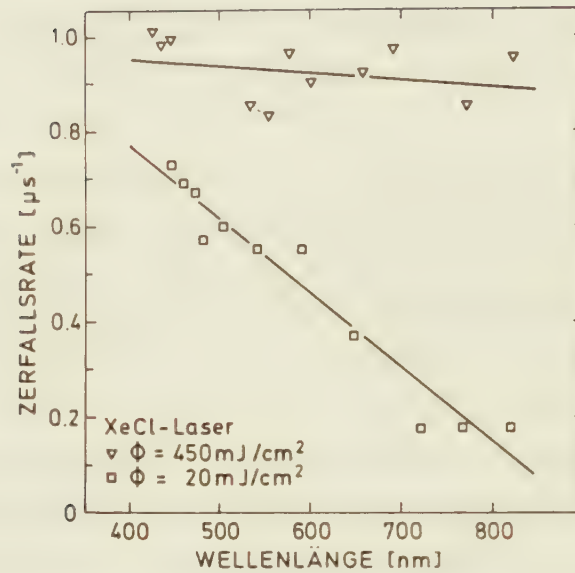


Abb. 32: Zerfallskonstante in Abhängigkeit von der Wellenlänge des emittierten Lichts nach XeCl-Laseranregung bei $\phi = 450 \text{ mJ/cm}^2$ und $\phi = 20 \text{ mJ/cm}^2$ bei $p = 100 \text{ }\mu\text{bar}$

Beide Abhängigkeiten $k(\lambda)$ können durch Geraden angepaßt werden.

$$- k(\lambda, \phi = 450 \text{ mJ/cm}^2) = -1,03 + (1,94 \cdot 10^{-4} \lambda) \text{ }\mu\text{sec}^{-1}$$

$$- k(\lambda, \phi = 20 \text{ mJ/cm}^2) = -1,61 + (1,91 \cdot 10^{-3} \lambda) \text{ }\mu\text{sec}^{-1}$$

mit λ in [nm]

Ihr Schnittpunkt liegt bei $\lambda = 337 \text{ nm}$. Die Lumineszenz von $\phi = 20 \text{ mJ/cm}^2$ wird durch eine quadratische Anregung mit dem Energiefluß erzeugt. Bei $\phi = 450 \text{ J/cm}^2$ knickt die Abhängigkeit bereits ab und geht in Sättigung über. Für Energieflüsse innerhalb eines Prozesses ändert sich $k(\lambda)$ nicht. Am Rand der Bereiche muß aber mit Beimischungen aus den anderen Vorgängen gerechnet werden. Sie können aus den dann doppeltextponentiellen Zerfällen mit einem Rechnerprogramm rekonstruiert werden. Im Übergangsgebiet kommen zwischen 10% und 30% der prozeßfremden Komponente vor.

Grundsätzlich kann jedem Prozeß eine $k(\lambda)$ -Abhängigkeit zugeordnet werden. Je nach Anregungsvorgang reagieren die Moleküle verschieden auf Stöße. Bei hohem Energiefluß im Sättigungsbereich der Lumineszenz zerfallen die Moleküle schnell mit einer geringen spektralen Abhängigkeit. Bei quadratischer Anregung zerfallen sie generell langsamer mit einer deutlichen Abnahme des Zerfalls zum Langwelligen.

2.1.b Zerfall nach CO_2 -Laseranregung

Nach der IR-Vielphotonenanregung zeigt das Anregungsspektrum von OsO_4 ebenfalls ein breites, strukturloses Leuchten über den sichtbaren Wellenlängenbereich (Abbildung 17). Die Veränderung der Spektren mit der Zeit wird in Abbildung 33 normiert auf $\nu = 17\,357 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

Sie verschieben sich wie im Fall der UV-Anregung: Zu späten Zeiten wird der rote Anteil dominant, der blaue zerfällt schneller. Der Zerfall ist für eine Emissionsfrequenz und einen Prozeß auch hier exponentiell.

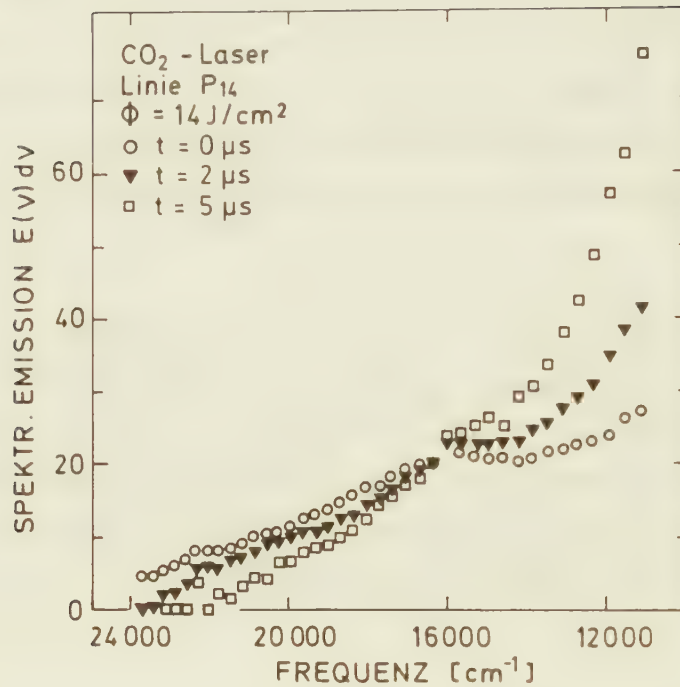


Abb. 33: Zeitliche Entwicklung der Spektren von OsO₄ nach CO₂-Laseranregung (P₁₄) bei p = 100 μb und $\phi = 14 \text{ J/cm}^2$

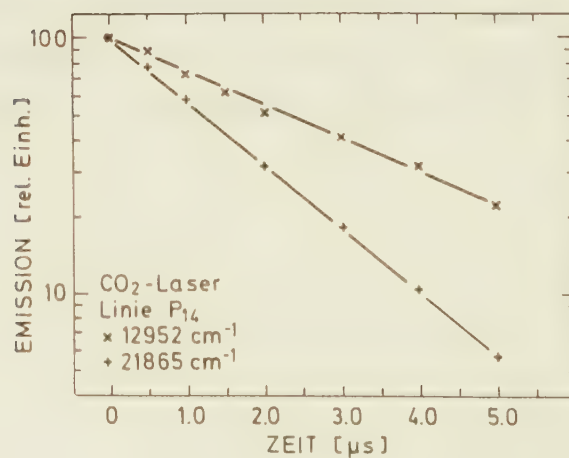


Abb. 34: Rein exponentieller Zerfall bei der Emissionsfrequenz $\nu = 12952 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 21853 \text{ cm}^{-1}$ für OsO₄ nach CO₂-Laseranregung mit $\phi = 19,8 \text{ J/cm}^2$ und p = 100 μbar

Es ist möglich, $k(\lambda)$, das wieder nur von den Prozessen abhängt, durch Gerade anzupassen

$$\begin{aligned} - k(\lambda, \phi = 130 \text{ J/cm}^2) &= -1,68 + (1,67 \cdot 10^{-3} \lambda) [1/\mu\text{sec}] \\ - k(\lambda, \phi = 31,2 \text{ J/cm}^2) &= -0,96 + (9,52 \cdot 10^{-4} \lambda) [1/\mu\text{sec}] \end{aligned}$$

mit λ in [nm].

$k(\lambda, \phi = 130 \text{ J/cm}^2)$ steht dabei für den Sättigungsbereich

$k(\lambda, \phi = 31,2 \text{ J/cm}^2)$ für den Lumineszenzbereich mit Ordnung 2,5 in ϕ .

Der Schnittpunkt der beiden Abhängigkeiten $k(\lambda, \phi)$ fällt bei $\lambda = 1,007 \mu\text{m}$ praktisch auf die Achse, so daß dort $k(1,0 \mu\text{m}, \phi) = 0 \mu\text{sec}^{-1}$ gilt.

Die bei $1 \mu\text{m}$ ausgesandte Strahlung sollte keinem meßbaren Quenchen durch Stöße unterliegen.

Der Leuchtprozeß mit Ordnung 1,0 oder 1,3 in ϕ für UV- oder CO_2 -Laseranregung kann wegen zu geringer Signale bei Zeiten ab $2 \mu\text{sec}$ in dieser Anordnung mit Prisma und OSA-Kamera nicht mehr aufgenommen werden. Der Zerfall in diesem Bereich wird mit Filtermessungen abgedeckt und später diskutiert.

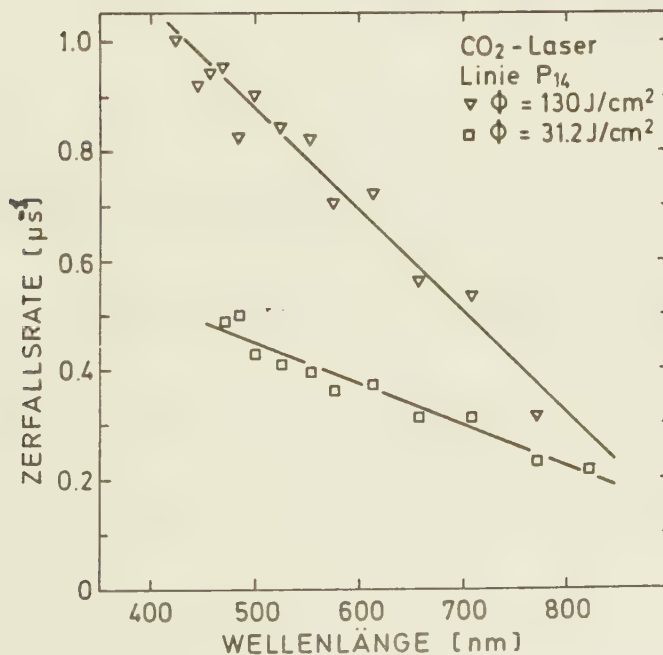


Abb. 35: Zerfallskonstante in Abhängigkeit von der Wellenlänge des emittierten Lichts nach CO_2 -Laseranregung für $\phi = 130 \text{ J/cm}^2$ und $\phi = 31,2 \text{ J/cm}^2$ bei $p = 100 \mu\text{bar}$.

UV- und IR-Anregung besitzen folgende Parallelitäten:

Der Zerfall mit Stößen bei gegebener Emissionsfrequenz und gegebenem Prozeß erfolgt exponentiell. Im Übergangsbereich zwischen den Vorgängen kommen Beimischungen der angrenzenden Komponente vor. Der rote Anteil des Spektrums zerfällt langsamer als der blaue. Die Abhängigkeit der Zerfallskonstanten $k(\lambda)$ von der Wellenlänge wird durch eine Gerade angepaßt.

Der Unterschied liegt im Kurvenverlauf $k(\lambda)$: Der Schnittpunkt für die untersuchten Energieflüsse bei CO_2 -Laseranregung liegt bei großen Wellenlängen ($1 \mu\text{m}$) und kleinen Zerfallskonstanten, für die UV-Laseranregung bei kleinen Wellenlängen und großen Zerfallskonstanten. Er weist für den CO_2 -Laser auf einen gegen Stöße stabilen Zustand, für den XeCl -Laser auf den Bereich der Verlustkanäle hin.

Aus diesen Experimenten lernt man, daß bei einer Messung ohne Filter bzw. ohne spektrale Auflösung ein Zerfall zustande kommt, der sich aus der Summe von exponentiellen Einzelzerfällen mit einer durch das Anfangsspektrum gegebenen Wichtung zusammensetzt.

$$S(t) = \sum_{i=1}^n S_{0i} e^{-k_i \cdot t}$$

Der Gesamtzerfall ist selbst nicht notwendig wieder exponentiell.

Als Beispiel soll ein Zerfall ohne Filter bei IR-Anregung (P14 , $\phi = 19,8 \text{ J/cm}^2$) dienen.

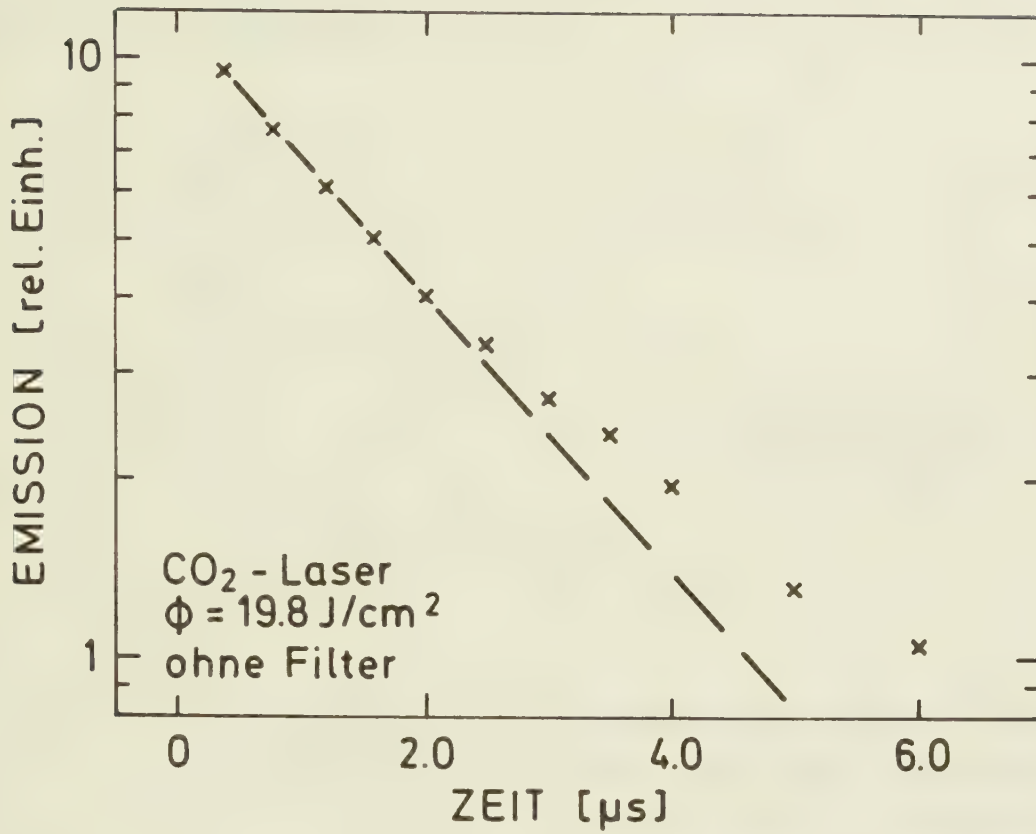


Abb. 36: Zerfall ohne spektrale Auflösung nach CO_2 -Laseranregung ($\phi = 19,8 \text{ J/cm}^2$). Das rein exponentielle Verhalten ging verloren.

Hier kann man z.B. doppelt exponentiell anpassen.

$$S(t) = 37 \cdot \exp(-0,33t) + 68 \exp(-0,52t)$$

Es ist aber durchaus möglich, daß sich ein rein exponentieller Zerfall ergibt: Abbildung 37.

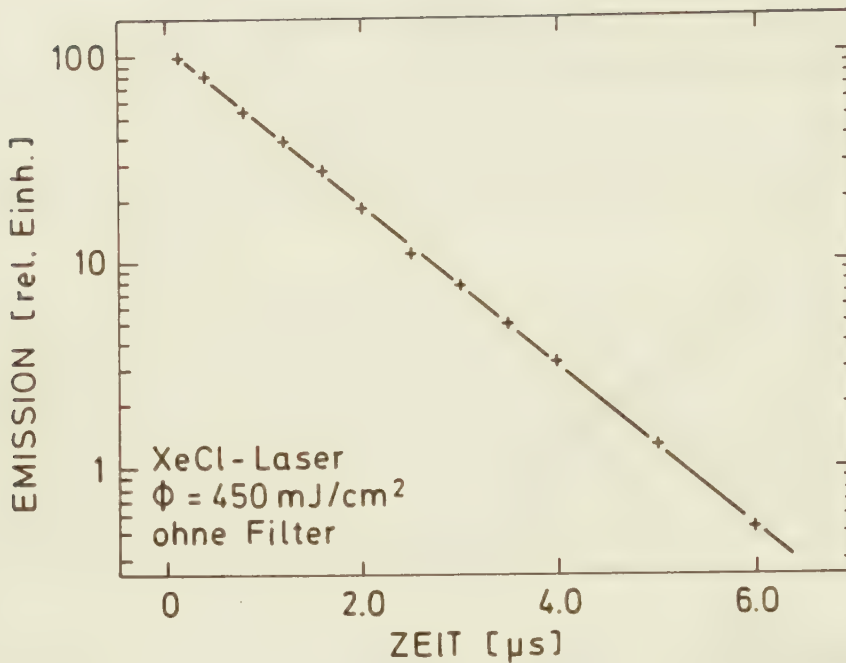


Abb. 37: Zerfall ohne spektrale Auflösung nach XeCl-Laseranregung ($\phi = 450 \text{ J/cm}^2$). Manchmal bleibt das rein exponentielle Verhalten bestehen.

Im Einzelfall ist der Charakter des Zerfalls zu bestimmen und zu berücksichtigen. Er hängt von der Anregungsbedingung durch den Laser und vom Gasdruck ab.

2.2. Zerfall bei verschiedenen Laserenergieflüssen

Bisher wurde die Entwicklung des gesamten Spektrums bei charakteristischen Laserenergieflüssen untersucht. Jetzt wird dazu übergegangen, den Zerfall über den gesamten Bereich der Laserenergieflüsse bei charakteristischen Emissionsfrequenzen zu betrachten. Mit der Kenntnis über die Spektren wird dadurch ihr Verhalten für alle Energieflüsse und für alle Prozesse bestimmt.

Um eine Vorstellung vom Zerfallsprozeß zu bekommen, muß man sich behelfen. Es werden zwei Signale gemessen: Eines zu Beginn der Lumineszenz mit einer Beobachtungszeit Δ und eines über die gesamte Leuchtdauer. Aus ihrem Verhältnis wird durch Annahme eines exponentiellen Zerfallsgesetzes die Zerfallskonstante bestimmt.

$$S(t) = S_0 \exp(-kt)$$

$$S(\Delta) = \int_0^{\Delta} S_0 \exp(-kt) dt = S_0 (1 - \exp(-k\Delta))/k$$

$$S(\infty) = \int_0^{\infty} S_0 \exp(-kt) dt = S_0/k$$

$$S(\Delta)/S(\infty) = 1 - \exp(-k\Delta)$$

durch elementare Umformungen kommt man zu

$$-k = \ln [1 - S(\Delta)/S(\infty)]/\Delta$$

In den betrachteten Fällen liegt nicht notwendig ein rein exponentieller Zerfall vor. Deshalb werden bei den Messungen Breitbandfilter mit 650 nm (rot) und 450 nm (blau) verwendet, um das weitgehend zu garantieren. Kritisch bleiben die Übergangsbereiche, in denen Mischungen der leuchtenden Komponenten auftreten und sich der Zerfall komplizierter darstellt.

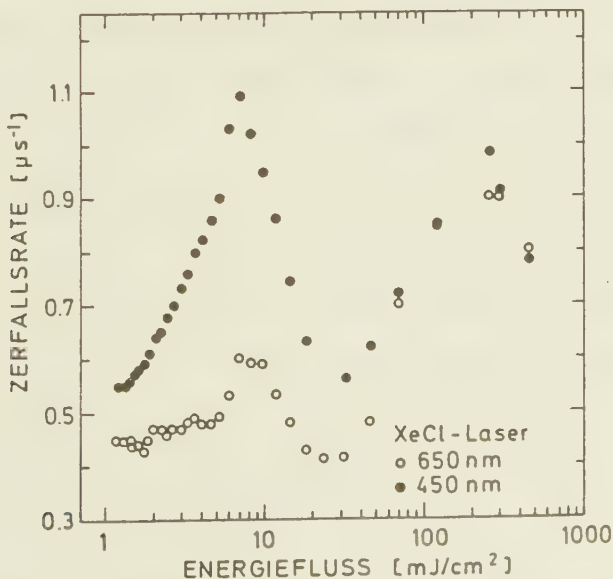


Abb. 38: Stoßbedingte Zerfallsraten von OsO_4 bei 100 μbar nach XeCl-Laseranregung für den roten und den blauen Lumineszenzanteil in Abhängigkeit vom Energiefluß.

Regt man OsO_4 mit dem XeCl-Laser an, ergeben sich aus der beschriebenen Methode für die beiden Farben Zerfallskonstanten bei 100 μbar (stoßbedingt), (Abbildung 38).

Blau zerfällt schneller als Rot. Auch ist die Änderung der Prozeßordnung in ϕ mit einer Änderung des Zerfalls verbunden.

Für die CO_2 -Laseranregung zeigen sich für Rot und Blau die in Abbildung 39 angegebenen Zerfälle. Hier sind die Daten der Linien P_{10} bzw. P_{30} des Lasers beispielhaft herausgegriffen.

Aus diesen Messungen erkennt man zunächst die aus den spektralen Daten bekannte Tatsache, daß blau schneller zerfällt als rot und daß der quadratische Prozeß in ϕ langsamer zerfällt als der Sättigungsbereich bei hohem Energiefluß. Das Verhalten ändert sich kaum mit der Anregungsfrequenz (vgl. Abbildung 39). Nur für den Prozeß (1) mit Ordnung 1,3 in ϕ bei niedrigem Energiefluß ist eine stärkere Abhängigkeit vorhanden. Die Werte für k_c liegen für die Linie P_{10} deutlich niedriger als für P_{30} . Auch kehren sich die Verhältnisse zwischen diesem und dem nachfolgenden Prozeß (2) Ordnung 2,5 in ϕ um:

$$\begin{aligned} k_c (\text{Prozeß (1)}) &< k_c (\text{Prozeß (2)}) \text{ für } P_{10} \\ k_c (\text{Prozeß (1)}) &> k_c (\text{Prozeß (2)}) \text{ für } P_{30} \end{aligned}$$

Um einen Überblick zu bekommen, werden die Zerfallskonstanten für drei Energieflüsse, die für die drei Lumineszenzprozesse stehen, gegen die Laserwellenlänge in Abbildung 40 aufgetragen.

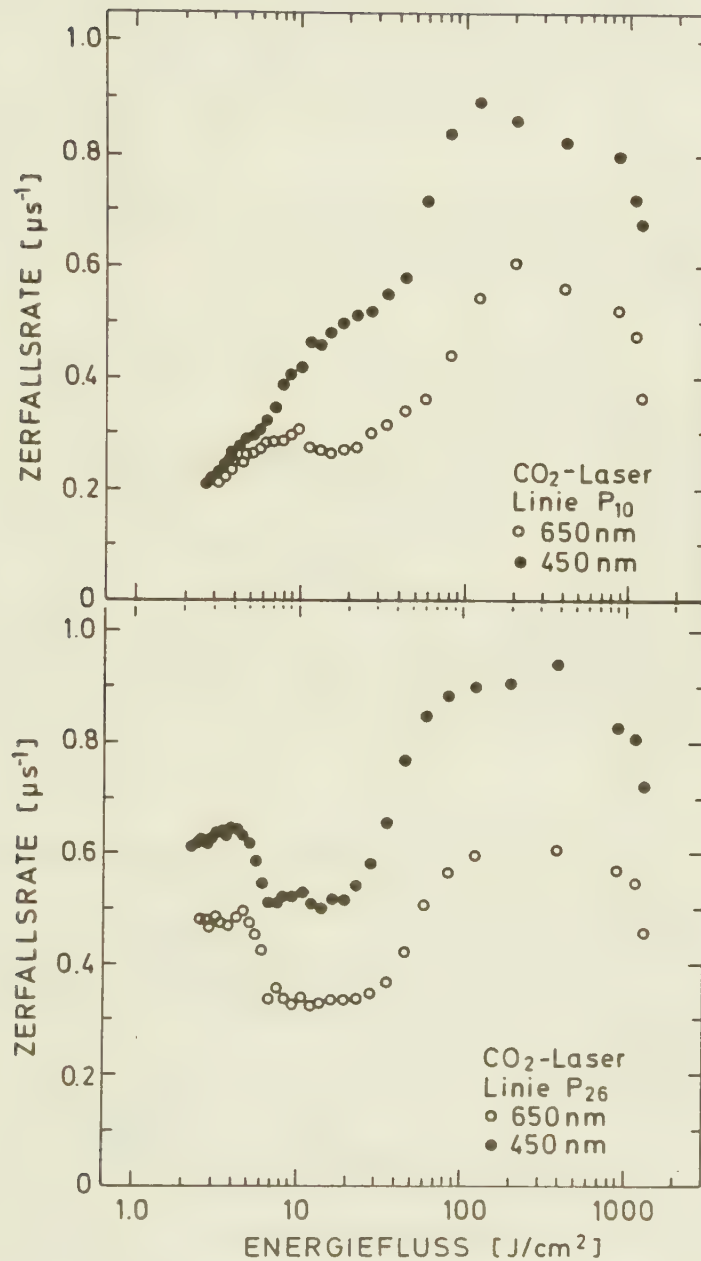


Abb. 39: Stoßbedingte Zerfallsrate von OsO_4 bei 100 μbar nach CO_2 -Laseranregung (P_{10} und P_{26}) für den roten und den blauen Lumineszenzanteil in Abhängigkeit vom Energiefluß

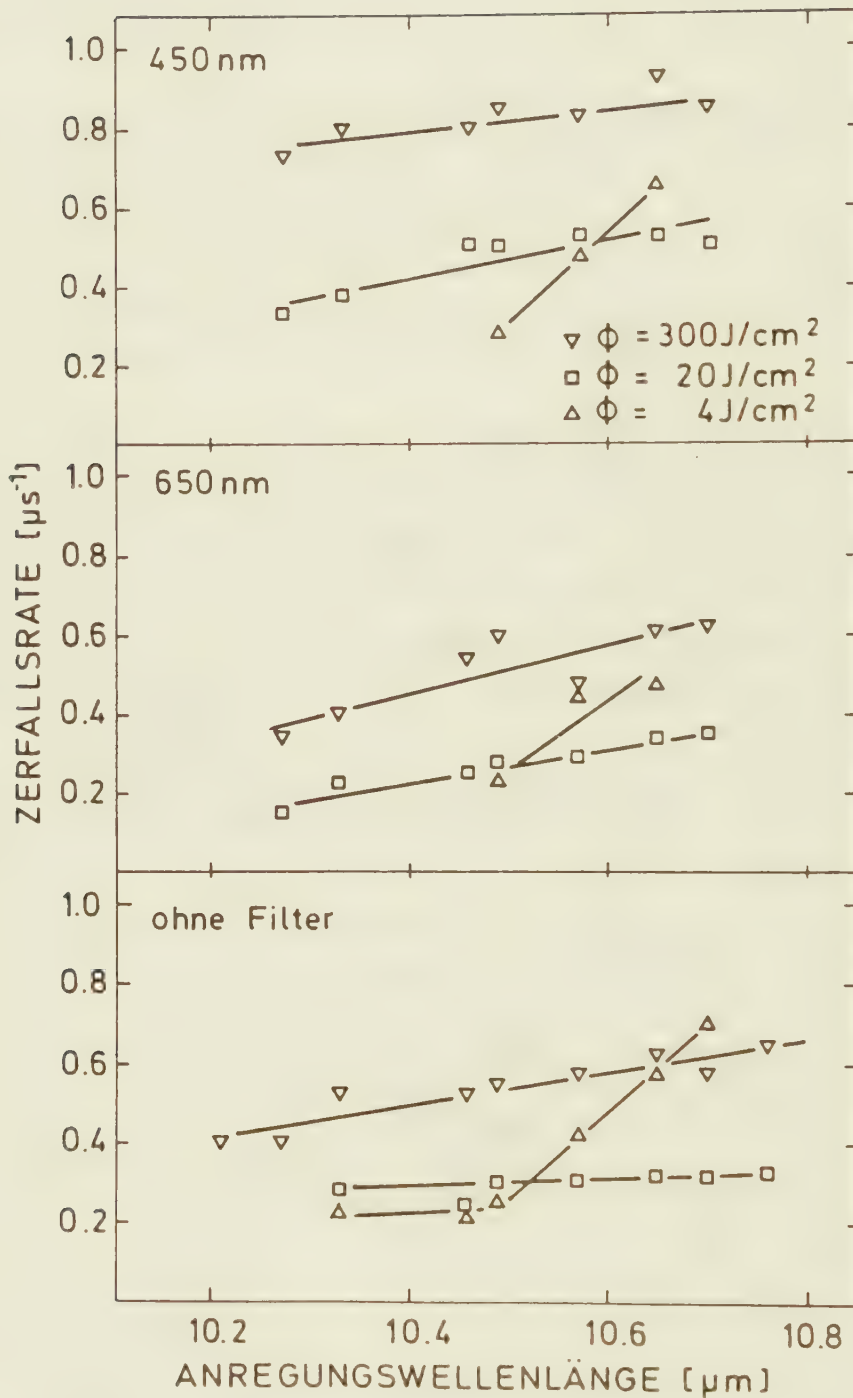


Abb. 40: Spektrale und gemittelte Zerfallskonstanten bei 100 μbar OsO_4 nach CO_2 -Laseranregung für die drei Lumineszenzprozesse in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge. Dabei zerfällt der blaue Anteil des Leuchtens immer schneller als der rote. Nur für den Vorgang bei niedrigstem Energiefluß ändert sich k_c deutlich mit der Anregungswellenlänge.

Hier sieht man, wie bereits vermutet, daß für Prozeß (2) und (3) eine geringe Wellenlängenabhängigkeit besteht. Prozeß (1) hingegen verändert seinen Zerfall im Bereich des P-Zweiges stark, im R-Zweig ist $k_c(\lambda)$ nahezu konstant.

Für den Zerfall unter Stößen zeigt sich, daß die Frequenz der Anregung wenig Einfluß hat. Nur für den Prozeß (1) ergibt sich eine Abhängigkeit der Effektivität von Stößen von der Wellenlänge. Das Molekül besitzt eine Erinnerung an die Anregung.

Die Zerfallsrate k_c kann für $k_r \ll k_c$ in eine Stoßrate k_c^* umgerechnet werden.

$$k_c^* = k_c / 100 \text{ [Stöße/}\mu\text{bar } \mu\text{sec]}$$

Es wird sich zeigen, daß die strahlende Rate k_r die Bedingung meist erfüllt.

Einzige Ausnahme bildet der dritte Bereich der Lumineszenz bei Energieflüssen $\phi > 70 \text{ J/cm}^2$ für CO_2 -Laser und $\phi > 100 \text{ mJ/cm}^2$ für XeCl-Laser. Hier ist die Lebensdauer um 3-5 μsec und liegt in der Größenordnung der stoßbedingten Zerfallsrate.

2.3 Lebensdauer und Quantenausbeute

Information über den Zerfallsprozeß erhält man nicht nur durch direkte Messung der zeitlichen Änderung des Lumineszenzsignals, sondern auch durch eine zeitlich integrierte Aufnahme des Leuchtens in Abhängigkeit vom Druck: Hierzu wird ein einfaches Zerfallsgesetz angenommen:

$$S_o(p, t) = \beta \cdot (E_o/F)^n \cdot \sigma \cdot p \cdot k_r \cdot \exp[-(k_r + k_{nr} + k_c \cdot p) \cdot t]$$

mit E_o der Energie des Lasers in Zahl der Photonen, σ dem Absorptionsquerschnitt, p dem Druck, k_r der strahlenden, k_{nr} der nichtstrahlenden und k_c der stoßbedingten Zerfallsrate, β den geometrischen Faktoren und n der Ordnung des Prozesses.

$$\begin{aligned}
 S(p, t) &= \int_0^t S_0(p, t') dt' = \\
 &= (E_0/F)^n \cdot \beta \cdot \sigma \cdot p \cdot \varphi \cdot (1 + \tau k_c p)^{-1} \left[1 - e^{-(\tau^{-1} + k_c p)t'} \right]_0^t \\
 S(p, \infty) &= (E_0/F)^n \cdot \beta \cdot \sigma \cdot p \cdot \varphi / (1 + \tau k_c p) \\
 S(p, \infty) &= A \cdot p \cdot (1 + \tau k_c p)^{-1}
 \end{aligned}$$

mit $\varphi = k_r/k_{nr} + k_r$ und $\tau^{-1} = k_r + k_{nr}$ und $A = (E_0/F)^n \cdot \beta \cdot \sigma \cdot \varphi$

$$p/S(p, \infty) = A^{-1} \cdot (1 + \tau k_c p)$$

$S(p, \infty)$ ist dabei das Signal des gesamten Raumwinkels 4π . Es wird aus dem Meßergebnis, der Kameraempfindlichkeit und dem Raumwinkel bei der Messung berechnet.

Für die Extrapolation $p \rightarrow 0$ μbar erhält man z , die Gesamtzahl der emittierten Photonen pro μbar . Aus ihr wird die Quantenausbeute bestimmt. Die Steigung mit dem Druck stellt das Produkt aus Lebensdauer und stoßbedingtem Zerfall dar. Mit den gemessenen Daten von k_c kann τ bestimmt werden.

Zunächst soll überprüft werden, ob diese einfache Beziehung stimmt und ein linearer Zusammenhang zwischen $p/S(p, \infty)$ und p vorliegt. Abbildung 41 a und b zeigen den Verlauf für UV-Anregung bei 308 nm bzw. für IR-Anregung bei 10,53 μm . Das Verhalten läßt sich gut durch die beschriebene Abhängigkeit darstellen. In manchen Fällen gibt es kleinere Abweichungen. Hier wird die Photonenzahl A durch eine Anpassung der Meßwerte an einen doppelt exponentiellen Zerfall über ein Rechnerprogramm ermittelt.

Die Werte für A liegen innerhalb von 20 % der Ausgangswerte mit einfach exponentiellem Zerfall. Nachdem A die Zahl der emittierten Photonen pro μbar angibt, kann sie auf eine zweite Art bestimmt werden. Bis etwa 1,5 μbar liegt die freie Weglänge der Moleküle über den Zelldimensionen, so daß Stöße unter den Molekülen keine Rolle spielen. Einzige Störung ist die Wand. Das zeitlich integrierte Signal verläuft linear mit dem Druck. A muß deshalb mit der beobachteten Zahl der Photonen bei 1 μbar übereinstimmen. Das wird zusätzlich überprüft. Die Werte liegen innerhalb von 5 %.

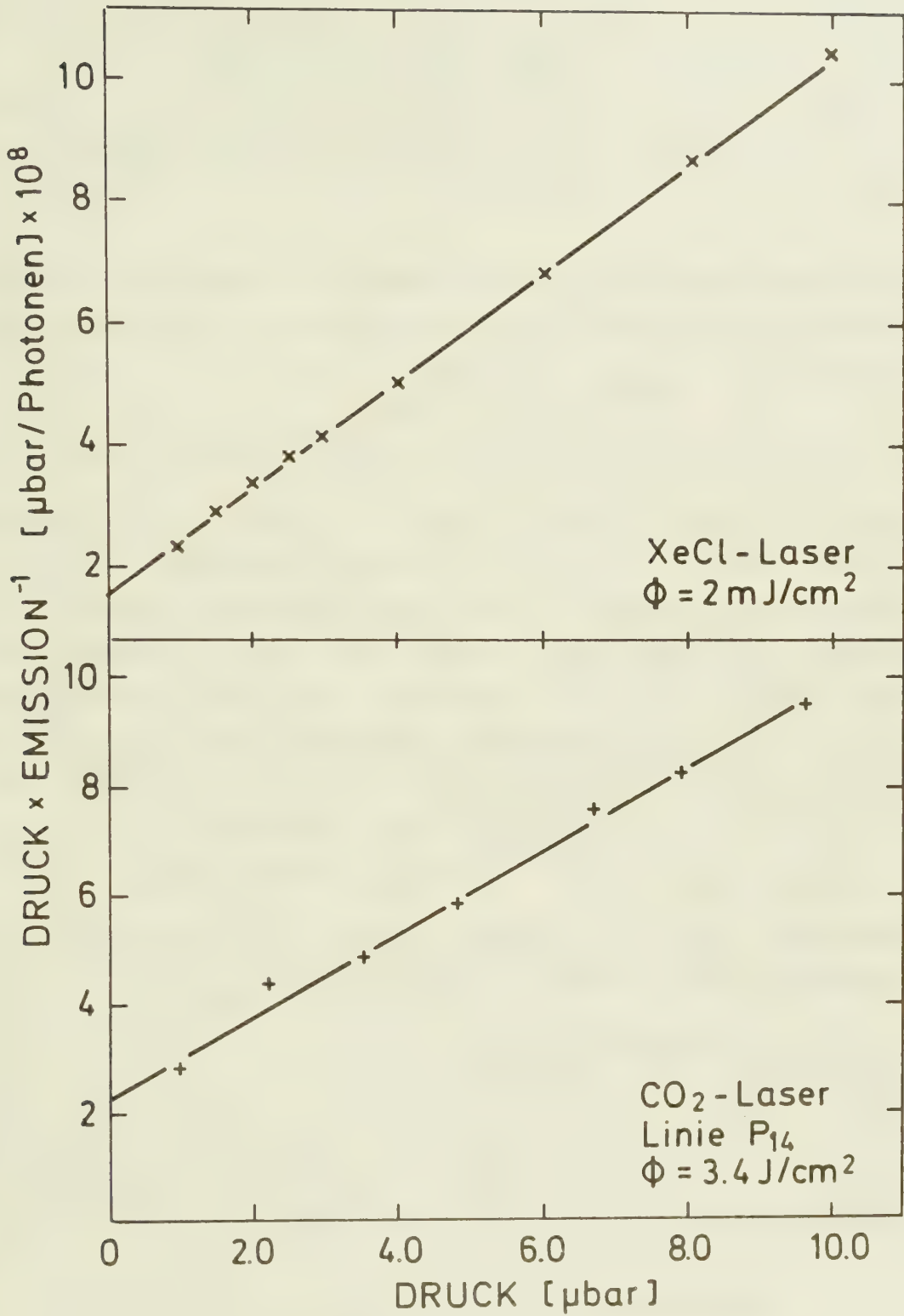


Abb. 41 a/b: Linearer Zusammenhang zwischen $p/S(p, \infty)$ und p für UV- und IR-Anregung zur Bestimmung der Quantenausbeute und der Lebensdauer

Damit ist die Methode zur Bestimmung der Gesamtzahl der emittierten Photonen gesichert. Sie wird auf XeCl- und CO₂-Laseranregung (P₁₄) angewandt. Bei der Bestimmung der Quantenausbeute für verschiedene IR-Anregungsfrequenzen findet die Kontrollmethode Anwendung. Die Bestimmung der Zahl der Photonen geschieht durch Messung der Lumineszenz bei 1 µbar. Das ist erlaubt, nachdem beide Vorgehensweisen übereinstimmen.

Die Quantenausbeute wird aus der Gesamtzahl der emittierten Photonen A abgeleitet und durch das Verhältnis emittierter zu absorbierter Energie definiert.

$$\varphi = E_{\text{emitt}} / E_{\text{abs}}$$

Sie gilt in dieser Form auch und insbesondere für Multiphotonenprozesse.

Zunächst ist die absorbierte Energie zu bestimmen. Mit der OSA-Kamera wird eine definierte Länge des Laserstrahls beobachtet, die durch die Kanalbreite der Kamera und den Abbildungsmaßstab gegeben ist. Die Photonen aus diesem Bereich erzeugen ein Signal in einem Kanal der Kamera (Abb. 11). Aus der Eingangsenergie des Lasers, der beobachteten Länge, dem Druck und dem Absorptionsquerschnitt wird unter Verwendung des Beer'schen Gesetzes die in dem für den Kanal entsprechenden Abschnitt absorbierte Energie berechnet:

$$E_{\text{abs}} = E_0 (1 - e^{-\sigma \cdot N \cdot L}) \approx E_0 \cdot \sigma \cdot N_L \cdot L \cdot p / p_0$$

Andererseits gibt A an, wieviele Photonen bzw. wieviel Energie aus diesem Bereich bei dem Druck p emittiert werden:

$$E_{\text{emitt}} = A \cdot p \cdot \overline{E_{\text{Photon}}}$$

Damit ist φ definiert.

Für die Auswertung wird die beobachtete Photonenzahl A mit einem Faktor drei multipliziert, um die spektrale Empfindlichkeit der Kamera über den gesamten Bereich der Emission zu berücksichtigen.

2.3.a Quantenausbeute

α) UV-Anregung

Das beschriebene Verfahren wird auf die Messungen mit XeCl-Laseranregung angewandt. Das Ergebnis zeigt Abb. 42 in Photonen pro µbar bzw. Quantenausbeute in Abhängigkeit vom Energiefluß des Lasers.

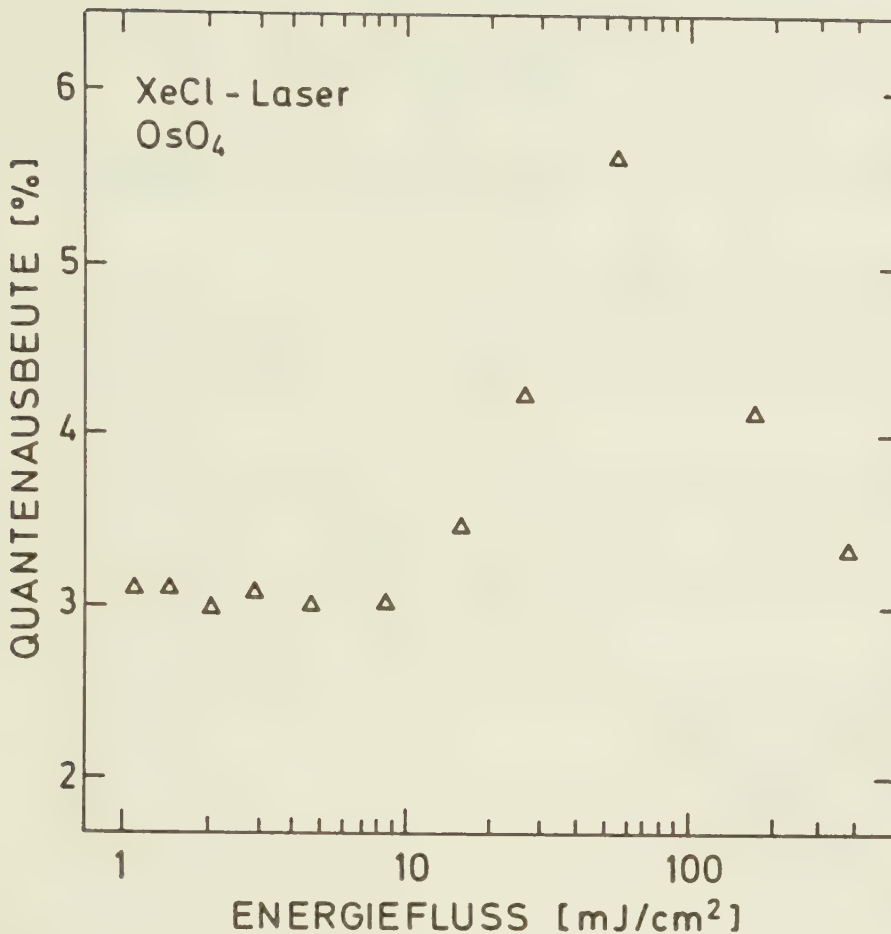


Abb. 42: Quantenausbeute in Abhängigkeit vom Energiefluß des XeCl-Lasers für OsO₄

Im Bereich der linearen Anregung (1) wird die Quantenausbeute durch eine Konstante beschrieben. Sie durchläuft beim Prozeß mit quadratischer Anregung ein Maximum und nimmt im Bereich (3) zum Fokus ab.

Die Quantenausbeute errechnet sich für ein A von $9 \cdot 10^7$ Photonen/ μbar zu $\Psi = 3\%$:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{abs}} &= E_0 \cdot N \cdot L \cdot \sigma \\
 \sigma (308 \text{ nm}) &= 2,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \\
 L &= 0,0107 \text{ cm} \\
 N(1 \mu\text{bar}) &= 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \\
 E_{\text{Photon}} (308 \text{ nm}) &= 6,4 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\
 E_0 &= 1,3 \text{ mJ}
 \end{aligned}$$

$$E_{\text{abs}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{13} \cdot 0,0107 \cdot 2,6 \cdot 10^{-18} = 9,04 \cdot 10^{-10} \text{ J}$$

$$E_{\text{emitt}} = A \cdot p \cdot E_{\text{Photon}} (\lambda = 632,8 \text{ nm})$$

$$= 9 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{-19} = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

$$\varphi = E_{\text{emitt}} / E_{\text{abs}} = 1,8 \cdot 10^{-11} / 9,04 \cdot 10^{-10} \cong 3 \%$$

Im quadratischen Bereich gilt:

mit $A = 15 \cdot 10^7$

$$\varphi = 4,5 \cdot 10^{-11} / 9,04 \cdot 10^{-10} \cong 5 \%$$

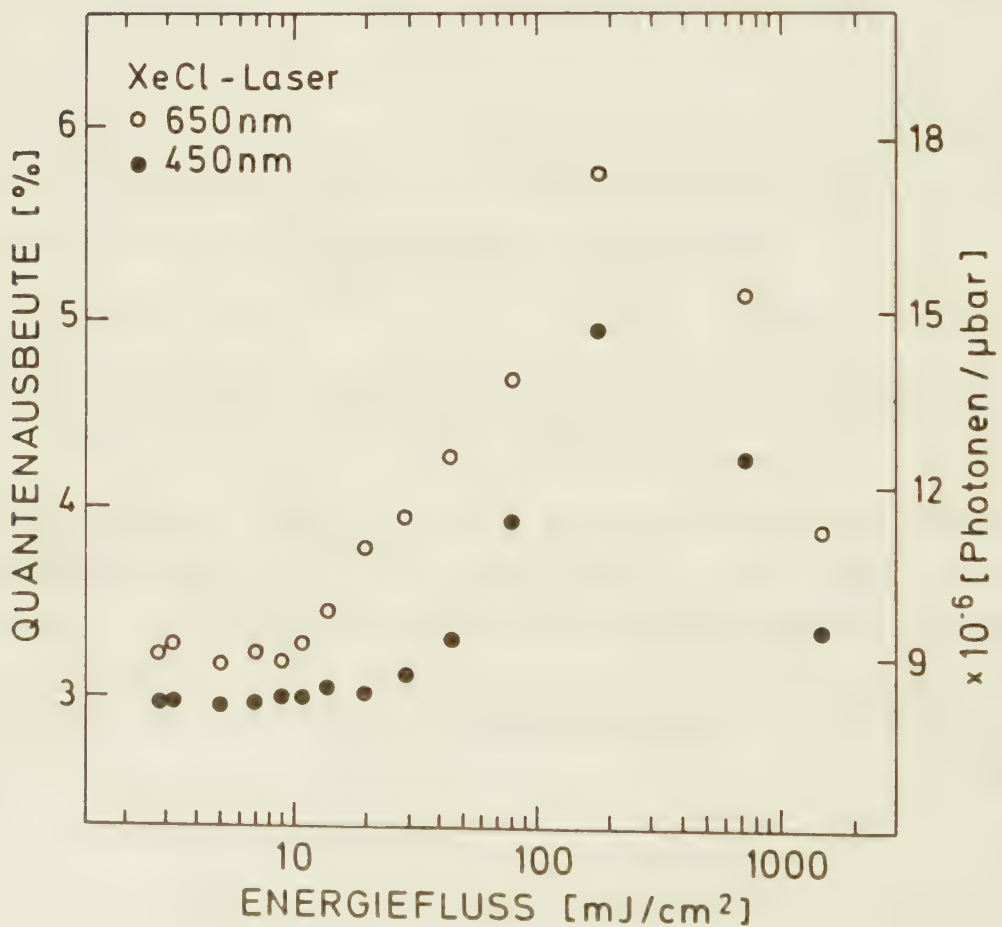


Abb. 43: Quantenausbeute für den roten und den blauen Anteil der Lumineszenz von OsO_4 nach XeCl-Laseranregung

Die Gesamtzahl der emittierten Photonen pro μbar A wird auch mit Filtern für Rot (650 nm) und Blau (450 nm) aufgenommen. Aus A_{rot} bzw. A_{blau} , den Filterdaten und der spektralen Verteilung der Lumineszenz wird auf eine zweite Art die absolute Quantenausbeute bestimmt. Sie fallen mit den Daten ohne Filter innerhalb von 20 % zusammen. Mögliche Fehlerquellen sind die Form des Spektrums und damit die mittlere emittierte Photonenenergie E_{photon} und die unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeit je nach Frequenz der Photonen auf der OSA.

Im Einzelnen soll jedoch hier die Quantenausbeute für Rot und Blau in Abb. 43 verglichen werden. Die Daten sind auf Filterbreite und Kameraempfindlichkeit korrigiert.

Die Zahl der beobachteten Photonen ist für Rot immer größer als für Blau. Die emittierte Energie bei 450 nm bzw. 650 nm entspricht sich nahezu. Die Quantenausbeute bezogen auf die abgestrahlte Energie ist nahezu identisch für Rot und Blau.

B) IR-Anregung

Für die CO_2 -Laseranregung wird wie bei der UV-Anregung vorgegangen: Zunächst benötigt man die Gesamtzahl der emittierten Photonen pro μbar , die energiestromabhängig in Abb. 44 dargestellt ist.

Die Gesamtzahl der Photonen pro μbar nimmt beim 1. Prozeß zu, kommt im 2. Prozeß zum Maximum und verringert sich stark im 3. Prozeß. Auffallend gut stimmen diese Werte mit denen des UV-Lasers überein.

Die Photonenzahl muß in Quantenausbeute umgerechnet werden:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{abs}} &= E_o \cdot \sigma \cdot N \cdot L \\
 \sigma(P_{14}) &= 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \\
 N(1\mu\text{bar}) &= 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \\
 L &= 0,0107 \text{ cm} \\
 E_o &= 1,25 \text{ J} \\
 E_{\text{abs}} &= 1,25 \cdot 2,5 \cdot 10^{-19} \cdot 2,5 \cdot 10^{13} \cdot 0,0107 = 8,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}
 \end{aligned}$$

Hier wird mit dem Wirkungsquerschnitt der Einphotonenabsorption gearbeitet, d.h. die Quantenausbeute des Gesamtprozesses bestehend aus Vielphotonenanregung und Lumineszenzvorgang ist hier berücksichtigt.

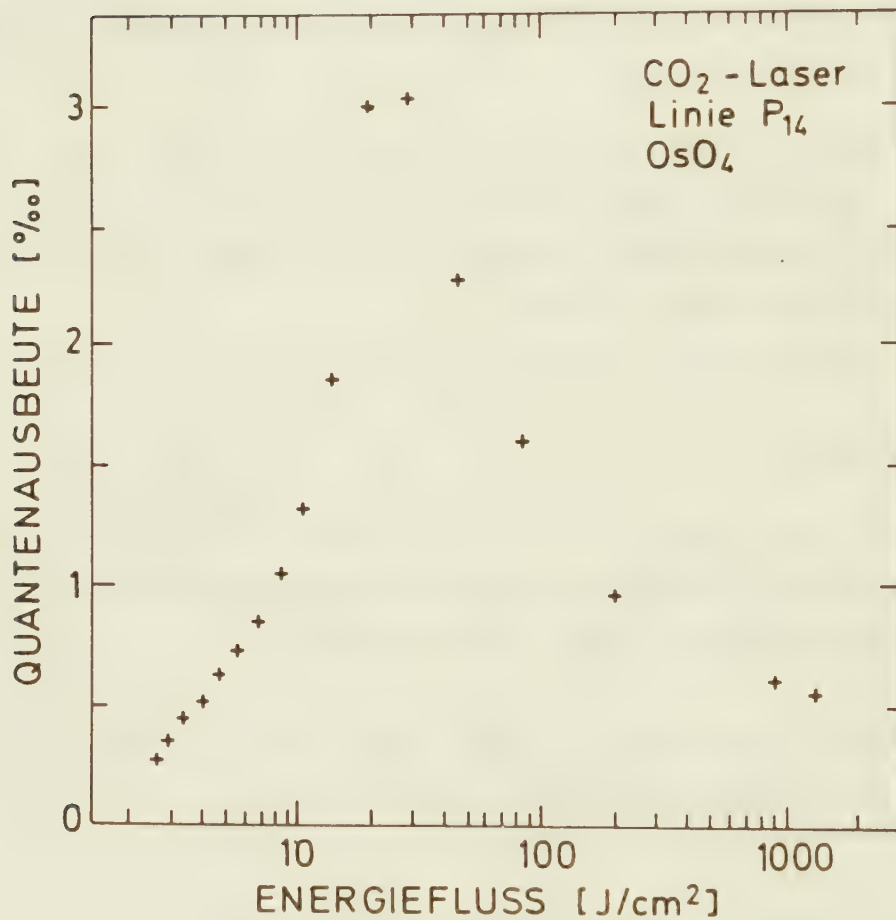


Abb. 44: Quantenausbeute in Abhängigkeit vom Energiefluß des CO_2 -Lasers (P_{14}) für OsO_4 .

$$E_{\text{emitt}} = 7,5 \cdot 10^8 \times 3 \cdot 10^{-19} = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ J}$$

$$\psi = E_{\text{emitt}}/E_{\text{abs}} = 2,3 \cdot 10^{-10} / 8,4 \cdot 10^{-8} = 0,193\%$$

Auch hier bietet sich der Vergleich der Quantenausbeute zwischen Rot und Blau an (Abbildung 45).

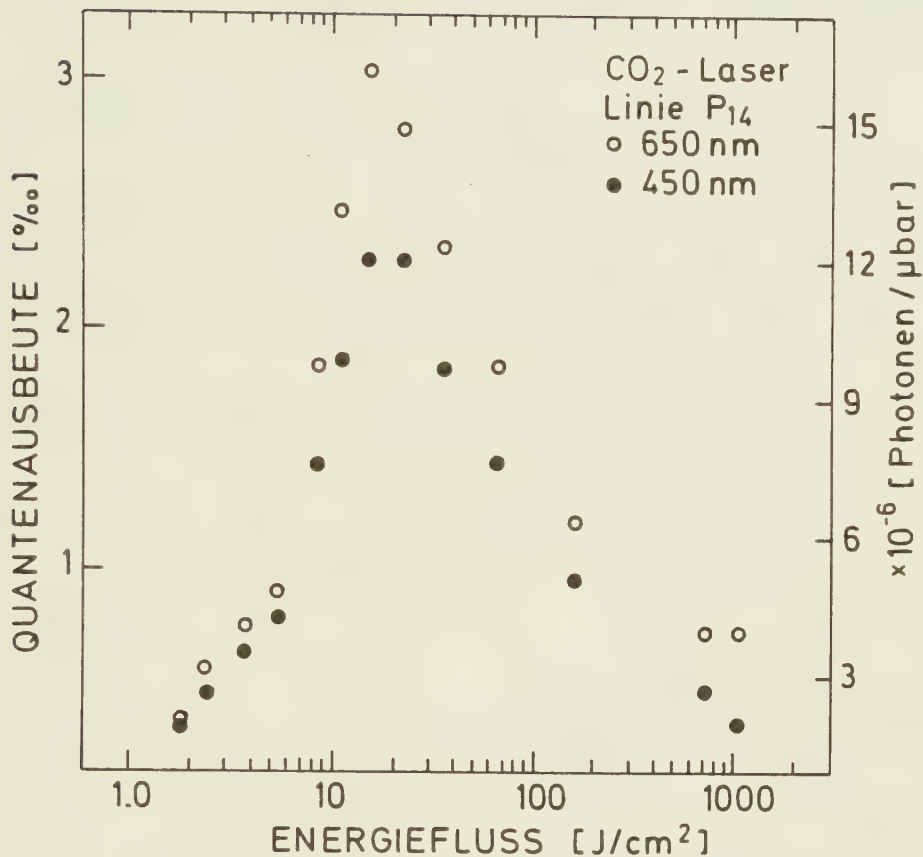


Abb. 45: Quantenausbeute für den roten und den blauen Anteil der Lumineszenz nach CO₂-Laseranregung (P₁₄) von OsO₄.

Die Zahl der ausgesandten Photonen liegt für Rot um den Faktor 1,25 über der für Blau, so daß die emittierte Energie innerhalb von ca. 10% für beide Spektralbereiche identisch ist.

Neben den bisherigen Betrachtungen ist das Verhalten der Quantenausbeute bei Anregung mit verschiedenen CO₂-Laserfrequenzen von Wichtigkeit. Hierzu werden drei Energieflüsse herangezogen, die jeweils einen der drei Prozesse repräsentieren. Zudem wird nur der relative frequenzabhängige Verlauf diskutiert.

Die relative Quantenausbeute q in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge λ_L und dem Energiefluß ϕ ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$q(\lambda_L, \phi) \sim A(\lambda_L, \phi) / (I(\lambda_L) \cdot \sigma(\lambda_L))$$

mit $A(\lambda_L, \phi)$ der Gesamtzahl der beobachteten Photonen, $E(\lambda_L)$ der Energie des Lasers und $\sigma(\lambda_L)$ dem Absorptionskoeffizienten. $A(\lambda_L, \phi)$ und $E(\lambda_L)$ sind aus der Messung bekannt. Für $\sigma(\lambda_L)$ kann man entweder den Einphotonenabsorptionsquerschnitt oder den in dieser Arbeit bestimmten Vielphotonenabsorptionsquerschnitt einsetzen.

Zunächst wird die Quantenausbeute mit dem Einphotonenabsorptionsquerschnitt berechnet. Die Zahlen geben nur Verhältnisse wider und sollen Trends aufzeigen. Die Werte selbst sind untereinander für verschiedene Energieflüsse absolut vergleichbar. Für die drei Prozesse ist in Abbildung 46 die relative Quantenausbeute gegen die Laserwellenlänge aufgetragen.

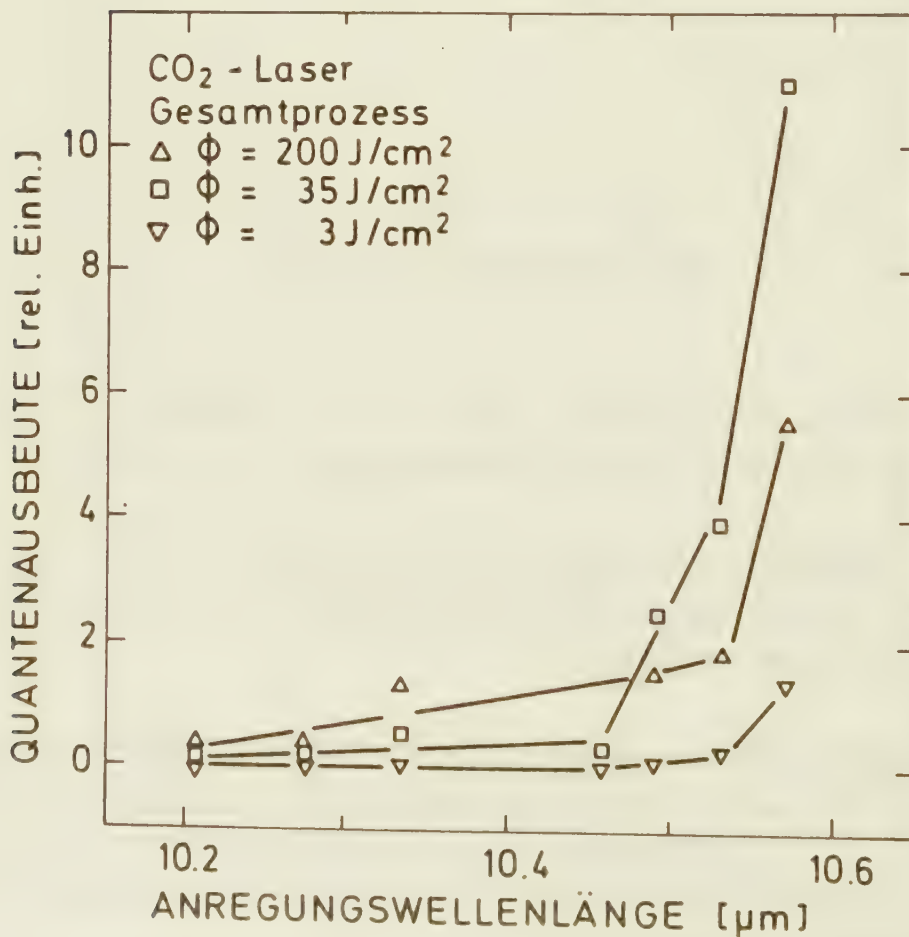


Abb. 46: Relative Quantenausbeute des Gesamtprozesses nach CO₂-Laseranregung für verschiedene Wellenlängen.

Die Daten sind im Prinzip noch weiter ins Langwellige zu verfolgen, nur sind die im Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte zu klein und ungenau, so daß eine Fortsetzung nicht sinnvoll erscheint. Man sieht deutlich eine Zunahme der relativen Quantenausbeute zu längeren Wellenlängen für den Gesamtprozeß. Im R-Zweig der ν_1 bzw. ν_3 Schwingung von OsO_4 muß also mehr Energie aufgewendet werden als im P-Zweig, um ohne Stöße das gleiche zeitlich integrierte Lumineszenzsignal zu bekommen.

Bei Verwendung des linearen Absorptionskoeffizienten wird betrachtet, wieviel Energie dem Molekül beim ersten Schritt in der Folge der Vielphotonenabsorption zur Verfügung steht und wieviel Energie in Form von Lumineszenz emittiert wird. Die daraus bestimmte Quantenausbeute umfaßt also den Vorgang der Vielphotonenabsorption und des Leuchtens.

Nimmt man für $\sigma(\lambda_L)$ den Vielphotonenabsorptionsquerschnitt (siehe Abbildung 25), so ergibt sich folgendes Bild:

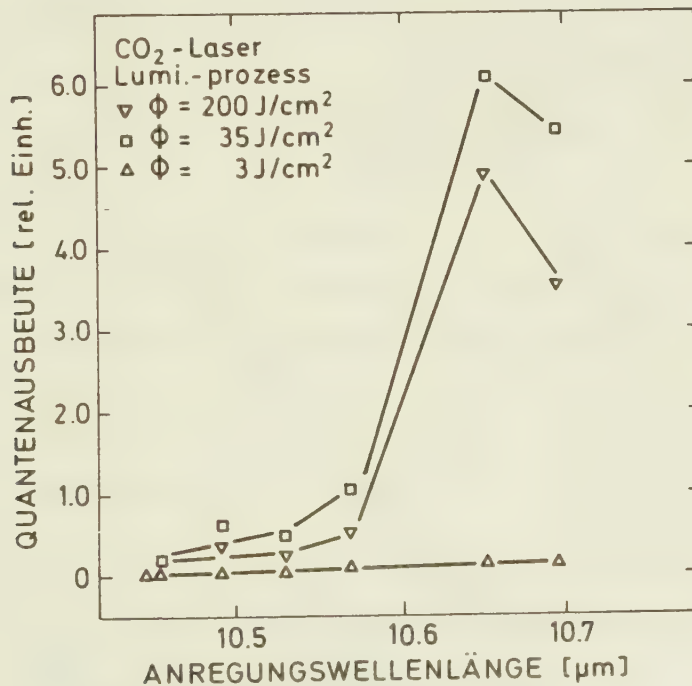


Abb. 47: Relative Quantenausbeute der drei reinen Lumineszenzprozesse nach CO_2 -Laseranregung für verschiedene Wellenlängen.

Der betrachtete Bereich liegt jetzt weiter im Langwelligen, da hier die Absorptionsquerschnitte der Vielphotonenprozesse meßbare Größen annehmen. Auch hier die Zunahme der Quantenausbeute zu kleineren Frequenzen des Lasers. Diese Quantenausbeute gehört zu den reinen Lumineszenzprozessen, da die Vielphotonenanregung durch Verwendung des Vielphotonenabsorptionsquerschnitts berücksichtigt ist.

Damit liegen zwei Quantenausbeuten vor: q_G beschreibt den Gesamtprozeß und q_L den Lumineszenzprozeß. Die Prozesse im Molekül setzen sich aus Anregung und Leuchten zum Gesamtvorgang zusammen. Entsprechend multiplizieren sich die Quantenausbeuten:

$$q_G = q_{MP} \cdot q_L$$

D.h.: Im überlappenden Wellenlängenbereich kann q_{MP} , die Ausbeute der Multiphotonenanregung bestimmt werden.

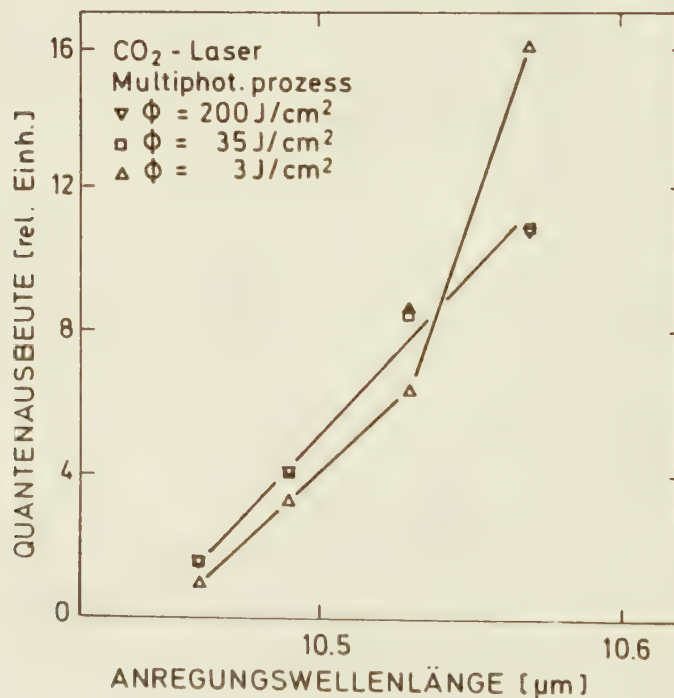


Abb. 48: Relative Quantenausbeute der drei Vielphotonenanregungsprozesse für verschiedene Wellenlängen.

Auch hier spiegelt sich eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit wider. Die Quantenausbeute für kleinere Energien der Laserphotonen liegen deutlich höher. Besonders auffällig ist die Übereinstimmung der Werte für den zweiten und dritten Prozeß.

Aus den Ergebnissen der Anregung wird deutlich, daß der Unterschied der beiden Vorgänge nur in der Sättigung des Lumineszenzprozesses, also nur bei den höchsten angeregten Zuständen liegt. Durch die identische Quantenausbeute der Anregungsstufe wird ein Zusammenfallen der Vorgänge in den untersten Niveaus untermauert. Der Unterschied liegt nur in höheren Anregungszuständen. Die Frequenzabhängigkeit zeigt auf, daß im Gesamt- wie im Einzelvorgang je nach Laserwellenlänge verschieden stark Verlustprozesse eine Rolle spielen. Bei Anregung im R-Zweig sind sie größer als im P-Zweig. Entsprechend ist die Quantenausbeute im kurzwelligen kleiner als im langwelligen Bereich.

2.3.b Lebensdauer

Durch die Methodenbeschreibung in Kapitel 2c wurde dargestellt, daß eine Auftragung Druck pro zeitlich integriertem Lumineszenzsignal $p/S(p, \infty)$ gegen den Druck p (Abb. 41) aus der Steigung das Produkt τk_c bestimmt werden kann mit der Stoßrate k_c und der Lebensdauer $\tau^{-1} = k_r + k_{nr}$.

Die Werte für k_c sind aus den Messungen der stoßbedingten Zerfälle entsprechend Abbildung 38 und 39 bekannt. Damit läßt sich τ aus der Gleichung $\tau = [k_c \cdot \tau] \cdot [1/k_c]$ errechnen. Damit wird im folgenden für Rot (650 nm) und Blau (450 nm) τ bestimmt.

2.3.b.α UV-Laseranregung

Auf die gerade beschriebene Vorgehensweise wird für die Anregung bei 308 nm die Energieflußabhängigkeit der Gesamtlebensdauer ohne Stöße aus den gemessenen Daten zusammengestellt.

Man sieht deutlich die Veränderung der Lebensdauer beim Übergang von Prozeß zu Prozeß. Gleichzeitig kehrt sich das Verhältnis $\tau_{\text{rot}}/\tau_{\text{blau}}$ jeweils um. Durch die kurze Lebensdauer der Komponente bei $\phi > 100 \text{ mJ/cm}^2$ ist die Steigung von $p/S(p, \infty)$ gegen p nicht mehr eindeutig zu bestimmen. Der Verlauf ist nicht linear. Aus Stern-Vollmer-Darstellungen kann die Lebensdauer etwa mit 5 μsec angegeben werden.

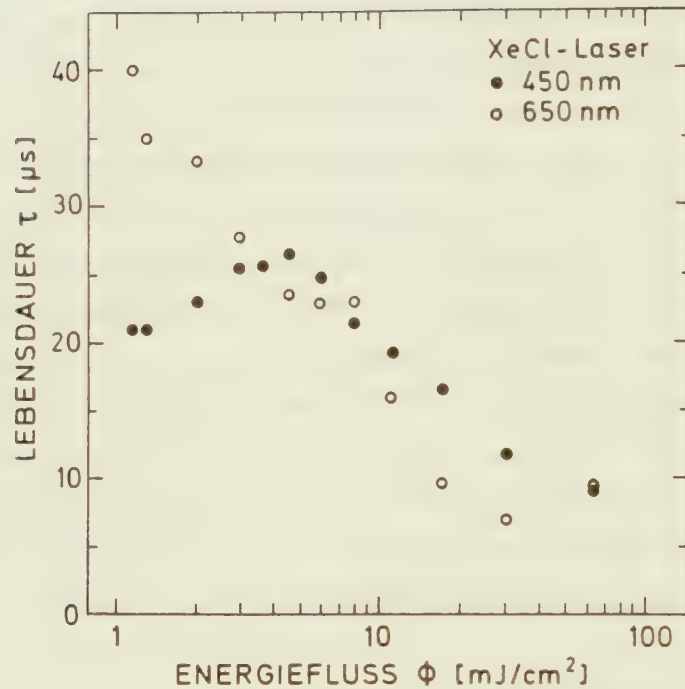


Abb. 49: Gesamtlebensdauer τ ohne Stöße in Abhängigkeit vom Energiefluß des XeCl-Lasers für den roten und den blauen Anteil der Lumineszenz von OsO_4

2.3.b.B CO_2 -Laseranregung

In Abbildung 50 ist ebenfalls die Lebensdauer in Abhängigkeit vom Energiefluß dargelegt, hier jedoch für die IR-Anregung.

Die Lebensdauer τ zeigt den gleichen Verlauf wie beim UV-Laser. Auch sind die Werte vergleichbar. Die Komponente mit der Lebensdauer um 5 μsec tritt hier ebenfalls auf. Den Zahlenwert erhält man durch Stern-Vollmer-Darstellungen der druckabhängigen Zerfallsmessungen.

Damit sind die Gesamtlebensdauer τ ohne Stöße und die Quantenausbeute ϕ für strahlende Vorgänge bekannt. Sie hängen unter stoßfreien Bedingungen wie folgt zusammen:

$$\hat{\phi} \approx \phi_r = k_r / (k_r + k_{nr}) = k_r \cdot \tau$$

$$\tau^{-1} = k_r + k_{nr}$$

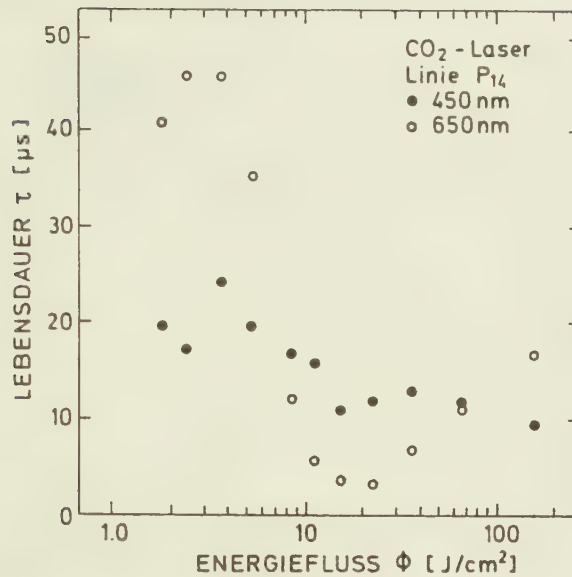


Abb. 50: Gesamtlebensdauer τ ohne Stöße in Abhängigkeit vom Energiefluß des CO_2 -Lasers für den roten und den blauen Anteil der Lumineszenz von OsO_4

Aus diesen beiden Gleichungen wird k_r , die strahlende, und k_{nr} , die nichtstrahlende Zerfallsrate bestimmt.

$$k_r = \Phi_r / \tau$$

$$k_{nr} = (1 - \Phi_r) / \tau$$

k_r kommt als Vorfaktor im Zeitverhalten des Lumineszenzsignals $S(p,t)$ vor (siehe Kapitel 2c):

$$S(p,t) \sim p \cdot k_r e^{-(k_r + k_{nr} + k_c \cdot p)t}$$

Entsprechend bestimmt man die strahlende Zerfallsrate mit der Höhe des Meßsignals. Wie aus Abb. 51a/b zu sehen ist, unterliegt k_r einer Frequenzabhängigkeit der Emission und damit auch das Signal $S(p,t)$. Aus dem Vergleich mit den Verhältnissen bei der Anregung (vgl. Abb. 20 und 22) ergibt sich ein identischer Verlauf der spektralen Strahlstärke und k_r für Rot und Blau mit dem des Energieflusses. Die strahlende Zerfallsrate k_r bestimmt als Vorfaktor des Lumineszenzsignals durch ihre spektrale Abhängigkeit die Form des Anregungsspektrums.

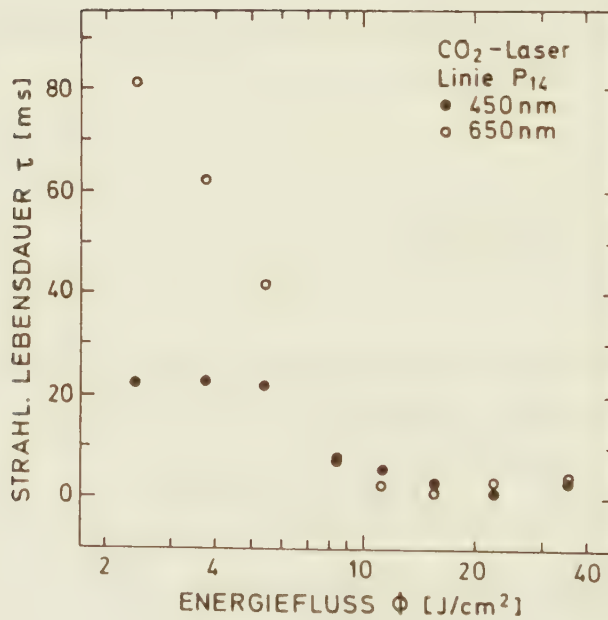
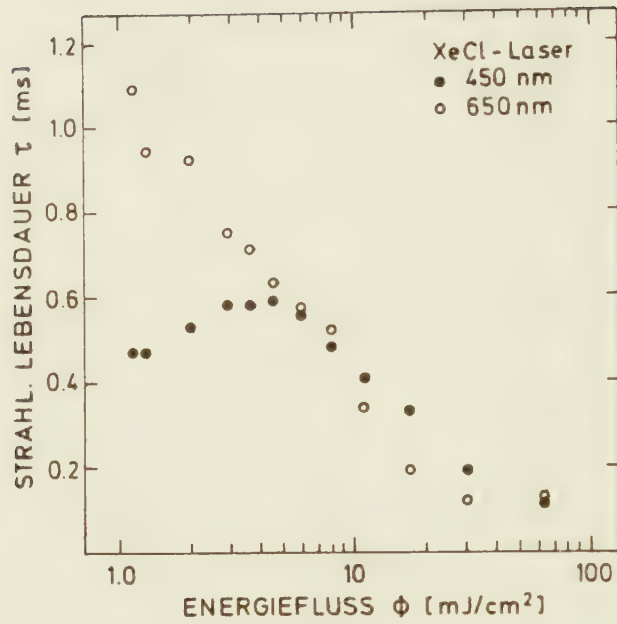


Abb. 51a/b: Strahlende Lebensdauer für a) UV- und b) IR-Anregung in Abhängigkeit vom Energiefluß für den roten und blauen Anteil der Lumineszenz von OsO₄

Für die nichtstrahlende Zerfallsrate gilt

$$k_{nr} = \tau^{-1} - k_r$$

Da k_r maximal 1 % von τ^{-1} entspricht, folgt k_{nr} im wesentlichen den Abhängigkeiten und Werten von τ (siehe Abb. 49 und 50). Die Lebensdauer wird vor allem durch die nichtstrahlende Zerfallsrate k_{nr} bestimmt.

3. Flugzeit

Ziel dieses Abschnitts ist, die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen zu bestimmen. Daraus erhofft man sich Hinweise auf ihren Charakter, z.B.: ob es sich um ein angeregtes Muttermolekül OsO_4 handelt, oder ob die Lumineszenz von einem Bruchstück stammt. Im Falle eines Bruchstücks erwartet man eine überthermische Geschwindigkeitsverteilung. Die gemessene wahrscheinlichste Geschwindigkeit müßte über der berechneten liegen. Sie kommt durch zusätzliche Translationsenergie zustande, die bei der Dissoziation auf die Bruchstücke übertragen wird.

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (vgl. Kap. III.4.3.) wird aufgrund der thermischen Energie der Teilchen bestimmt. Sie unterliegen einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung.

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2KT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

mit $R = 8314,4 \text{ J kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T = Temperatur in K

M = Molare Masse kg kmol^{-1}

Für OsO_4 gilt $M = 254,2 \text{ kg kmol}^{-1}$ und damit $\hat{v}_{\text{OsO}_4} = 1,40 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$.

Für CrO_2Cl_2 gilt $M = 154,2 \text{ kg kmol}^{-1}$ und damit $\hat{v}_{\text{CrO}_2\text{Cl}_2} = 1,80 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$. Mit diesen Werten sind die gemessenen Geschwindigkeiten zu vergleichen.

Gemessen wird das Auseinanderlaufen einer durch das Laserprofil gegebenen Verteilung. Aus ihrer Verbreiterung kann auf die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen geschlossen werden. Die Breite ist bei $1/e$ der maximalen Höhe zu nehmen. Eine Auftragung Radius^2 bzw. $(\text{Breite}/2)^2$

gegen Zeit² ermöglicht aus der Steigung die Geschwindigkeit v^2 zu ermitteln (vgl. Kap. 4.4). Die Abnahme der Fläche unter dem Profil gibt Rückschlüsse auf den Zerfall. Stöße während des Zerfalls sollen vermieden werden. Deshalb wird bei niedrigem Druck, meist 10 μbar , gearbeitet. Die Einzelheiten der Theorie sind im Anhang nachzulesen.

Als Beispiel Meßkurven zur Verbreiterung einer exakt gaußförmigen Projektion der Lumineszenz mit der Zeit

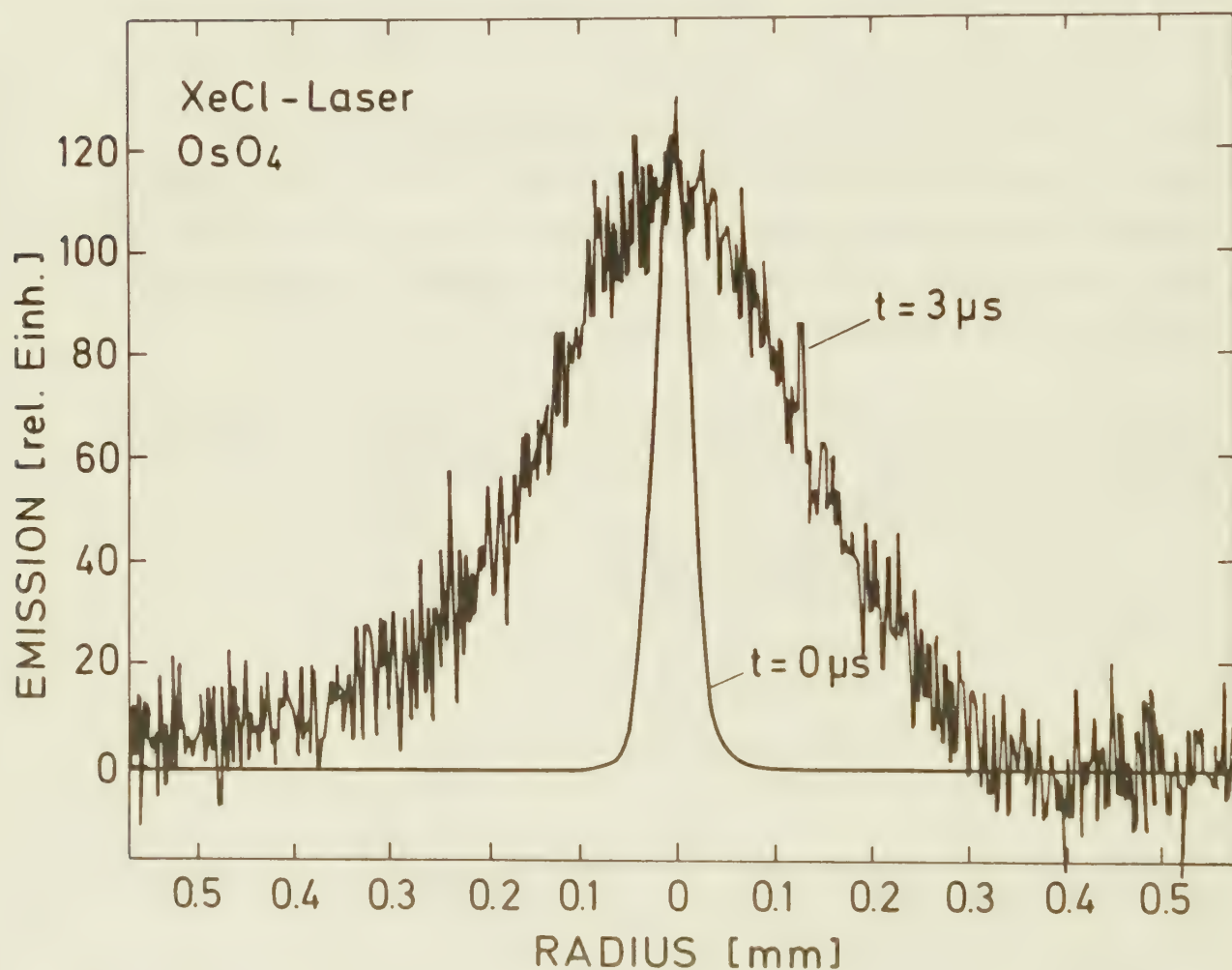


Abb. 52: Verbreiterung einer durch das Laserprofil gegebenen Anfangsverteilung von leuchtenden Teilchen mit der Zeit. Das Auseinanderlaufen kommt durch die Geschwindigkeit der Partikel zustande. Beobachtet wird die Projektion der zweidimensionalen Verteilung in die Meßebene.

Bei der Bearbeitung dieses Problems muß beachtet werden, daß die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen bei Einsetzen des Lumineszenzprozesses gemessen werden soll. Man will wissen, ob der allererste Vorgang, der zum Leuchten führt, vom Muttermolekül oder von einem Bruchstück stammt. Das bedeutet für die Messung, daß bei kleinstmöglichen Energieflüssen und Anfangsradien und damit geringen Signalen gearbeitet werden muß. Außerdem soll möglichst Stoßfreiheit garantiert werden, das wiederum kleine Drücke und Signale mit sich bringt. Deshalb müssen pro Meßpunkt zwischen 500 und 2000 Schüsse aufaddiert werden. Bei den verwendeten Drücken von 10 μbar ergibt sich eine mittlere freie Weglänge λ von etwa 6 mm

$$\begin{aligned}\lambda &= k \cdot T / \sqrt{2} \cdot \sigma \cdot p \text{ [m]} \\ &= 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / 1,41 \cdot 5 \cdot 10^{-19} \cdot 1 = 5,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}\end{aligned}$$

mit einem angenommenen Streuquerschnitt $\sigma = 5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$.

Die Zahl der Stöße während der Beobachtungszeit von meist $t_M = 5 \mu\text{sec}$ beträgt mit t_0 der Zeit zwischen Stößen $h = t_M / t_0 = t_M \cdot v / \lambda = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 1,128 \cdot 1,4 \cdot 10^2 / 5,87 \cdot 10^{-3} = 0,13$. Ein Molekül hat bei Annahme einer thermischen Geschwindigkeit im Mittel 0,13 mal gestoßen bei 10 μbar . Das bedeutet für die Messung, daß Stöße in geringem Ausmaß stattfinden. Dieser Effekt würde die freie Bewegung der Teilchen behindern und die zurückgelegte Strecke verkleinern. Das hätte eine Verringerung der gemessenen Geschwindigkeit zur Folge. Der Zerfall ist auch ohne Filter unter den verwendeten Bedingungen ($\phi < 1 \text{ mJ/cm}^2$ für XeCl-Laser, $\phi < 5 \text{ J/cm}^2$ für CO_2 -Laser bei Drücken zwischen 10-20 μbar) exponentiell, so daß von dieser Seite keine Komplikationen bei der Geschwindigkeitsbestimmung entstehen.

3.1 XeCl-Laseranregung

Bei der XeCl-Laseranregung wird bei $\phi = 0,3 \text{ mJ/cm}^2$, also am Beginn des Bereiches der linearen Anregung mit ϕ gearbeitet. Das Ergebnis zeigt Abb. 53.

Aus der Steigung ergibt sich eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit von $\hat{v} = 1,86 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$. Sie ist gegenüber der thermischen Geschwindigkeit $\hat{v} = 1,40 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ um etwa 30 % erhöht.

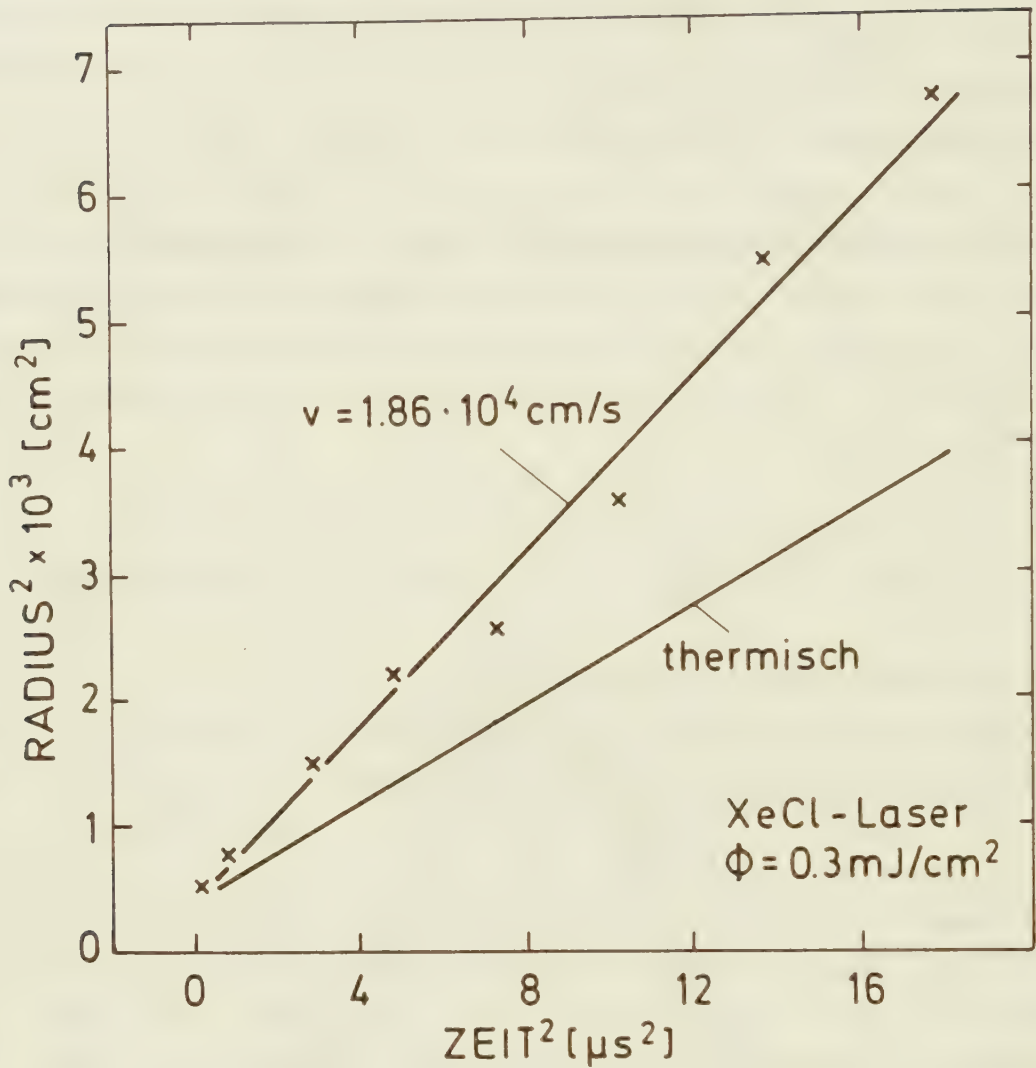


Abb. 53: Bestimmung der Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen nach Anregung von OsO_4 mit einem XeCl-Laser.

3.2 CO₂-Laseranregung

Für die Linie P_{14} und einem Energiefluß von $3,4 \text{ J/cm}^2$ wird die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen nach IR-Anregung zu $\overset{\text{A}}{v} = 1,78 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ bestimmt. Sie ist auch hier deutlich erhöht.

Mit Zunahme des Energieflusses steigt auch die gemessene Geschwindigkeit. Es werden Werte bis $2,26 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ erreicht.

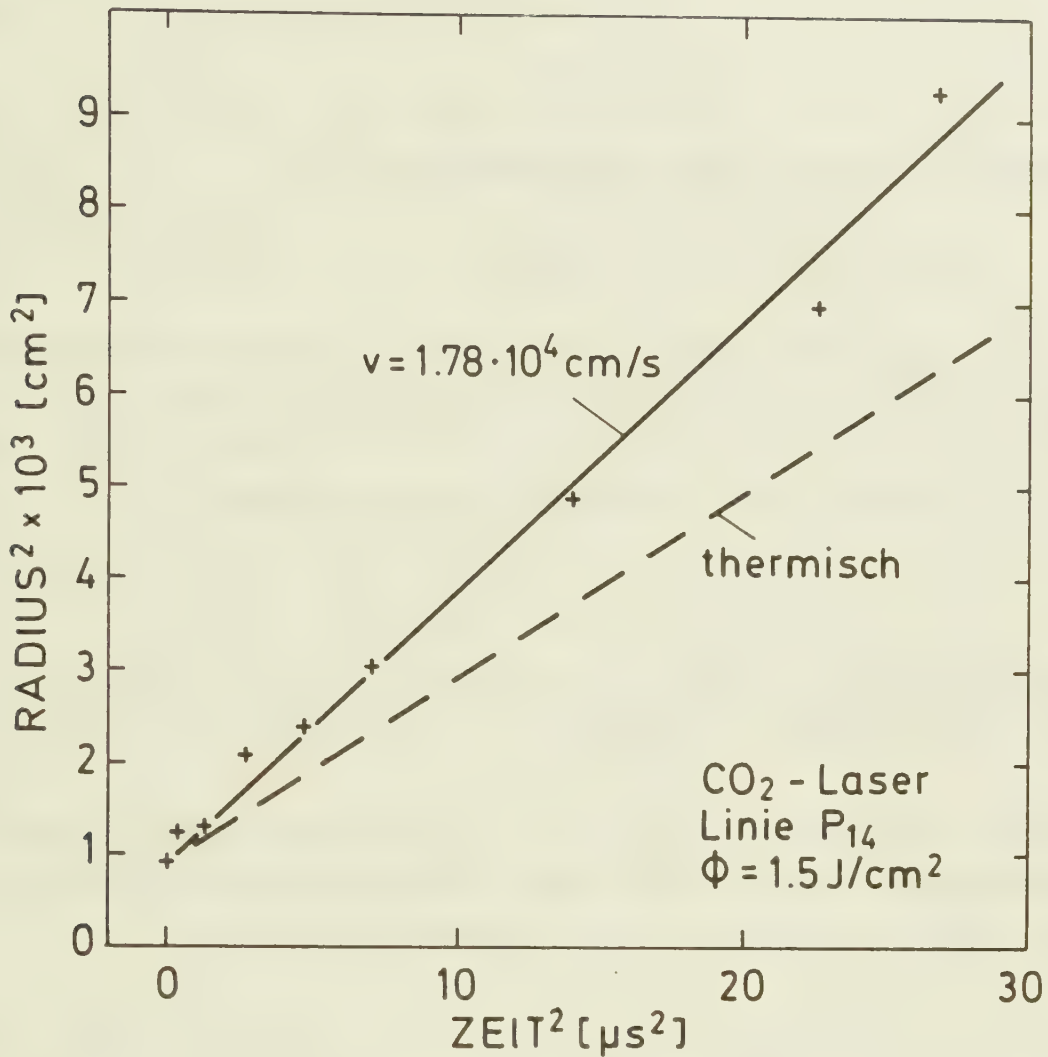


Abb. 54: Bestimmung der Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen nach Anregung von OsO_4 mit einem CO_2 -Laser

Dadurch steht fest, daß für die UV- und IR-Anregung die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen etwa 20-30 % über der thermischen liegt. Der Effekt befindet sich außerhalb der Fehlergrenzen, die zu 10 % bestimmt sind. Die erhöhte Geschwindigkeit tritt nur dann auf, wenn durch die Anregung das Molekül OsO_4 dissoziiert und dabei Translationsenergie auf die Bruchstücke übertragen wird. Die lumineszierenden Teilchen sind also Bruchstücke des Moleküls OsO_4 .

Aus dem Impuls- und Energiesatz

$$E + 1/2 Mv^2 = 1/2 m_1 v_1^2 + 1/2 m_2 v_2^2$$

$$Mv = m_1 v_1 + m_2 v_2$$

ergibt sich eine kinetische Überschußenergie E zu

$$E = 1/2 m_1 (v_1^2 - v^2) (1 + m_1/m_2)$$

Mit den Bruckstücken OsO₂(1) und O₂(2), deren Massen bzw Geschwindigkeiten m₁, v₁ und m₂, v₂ sowie M und v für OsO₄ ergibt sich

$$\begin{aligned} E &= 0,5 \cdot 222 \cdot (0,4 \cdot 10^2)^2 (1 + 222/32) \text{ J/kmol} \\ &= 0,34 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Die Überschußenergie beträgt 0,34 kcal/mol bei einer Geschwindigkeit von $1,8 \cdot 10^4$ cm/sec.

Die neue und hierfür entwickelte Flugzeitmethode gibt Aufschluß über die Geschwindigkeit und damit die Natur der leuchtenden Teilchen. Sie ist eine Ergänzung zu den drei bisher angewandten Methoden:

- a) Direkte Messung der Flugzeit: Hier wird die Zeit gemessen, die die leuchtenden Teilchen benötigen, um eine vorgegebene Strecke zu durchfliegen. Daraus kann die Geschwindigkeit und ihre Verteilung errechnet werden (z.B. /53/).
- b) Messung des Herauslaufens aus der angeregter Zone: Dabei werden zwei Laser benützt: der erste Laser regt die Moleküle in bestimmten Volumen an und der zweite bringt diese Moleküle zur Fluoreszenz im gleichen Anfangsvolumen. Mit zunehmender Zeitverzögerung zwischen den Lasern laufen immer mehr angeregte Moleküle aus dem untersuchten Bereich, die durch den zweiten Laser nicht mehr erfaßt werden. Aus der Abnahme des Fluoreszenzsignals kann die Geschwindigkeit der Teilchen erschlossen werden (z.B. /54/).
- c) Messung des Quenchens an der Wand: Ähnlich wie Verfahren b), nur wird hier die Lumineszenz mit dem ersten Laser erzeugt und das Herauslau-

fen aus der Anregungszone durch Löschen des Leuchtens an der Wand, die sich an den Anregungsbereich anschließt, nachgewiesen. Der zweite Laser wird nicht benötigt. Das Signal verläuft wie bei b) (z.B. /45/).

Das hier neu entwickelte Verfahren, in dem das Auseinanderlaufen direkt beobachtet wird, hat gegenüber b) und c) den Vorteil, daß die Justiergenauigkeit größer und kontrollierbar ist. Der Meßfehler ist geringer. Keine schwierigen Anpassungen sind zur Geschwindigkeitsbestimmung nötig.

Das hat zur Folge, daß die in Abb. 53 und 54 gewonnenen Ergebnisse für die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen nach Anregung von OsO_4 durch die Messungen in dieser Arbeit verbessert und in ihrer Aussage revidiert werden. Der Wert der Überschußenergie der leuchtenden Teilchen können wurde in /45/ nach oben mit 0,3 kcal/mol abgeschätzt, der durch die Meßgenauigkeit gegeben war. Er kann mit der neuen Methode nicht nur abgegrenzt, sondern zu 0,34 kcal/mol bestimmt werden. Die in /45/ gemachte Aussage, es handle sich um eine thermische Geschwindigkeit, muß deswegen zurückgewiesen werden. Die leuchtenden Teilchen bewegen sich schneller.

Damit ist der Vorteil dieser neuen Flugzeitmethode demonstriert.

4. Diskussion

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, den Lumineszenzmechanismus von OsO_4 zu klären. Darüber hinaus wird mit diesen Ergebnissen die Vielphotonenanregung im Infraroten studiert.

4.1. Der Lumineszenzmechanismus

Ausgangspunkt war der Vorschlag von A.M. Ronn bzw. R.V. Ambartzumian, daß es sich um den Prozeß der inversen elektronischen Relaxation handelt. Der hoch schwingungsangeregte Grundzustand koppelt an einen elektronisch angeregten, schwingungsmäßig aber wenig angeregten Zustand, der unter Aussendung eines Photons im sichtbaren Wellenlängenbereich wieder in den Grundzustand zerfällt. Die Vielzahl der absorbierten In-

frarotphotonen wird in ein Photon im Sichtbaren umgewandelt. Der Prozeß findet innerhalb eines Moleküls statt. Bei diesem Vorgang muß das Molekül eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit entsprechend einer thermischen Maxwellverteilung besitzen. Es hat keine Möglichkeit, unter stoßfreien Bedingungen zusätzlich Translationsenergie aufzunehmen.

Bei der Messung der Flugzeit ergeben sich für die UV- und IR-Anregung Geschwindigkeiten, die 20-30 % über den thermischen Werten liegen. Sie kommen nur zustande, wenn das Molekül aufbricht und durch den Rückstoß Translationsenergie auf die Bruchstücke überträgt. Die Menge der zur Verfügung stehenden Energie kann aus Trajektorienrechnungen bei Kenntnis der Reaktion bestimmt werden /55/. Für den Augenblick ist jedoch nur wichtig, daß es sich um leuchtende Bruchstücke des Moleküls OsO_4 handelt. Damit scheidet die inverse elektronische Relaxation als hauptsächlich vorherrschender Lumineszenzmechanismus aus. Das Molekül dissoziiert bei den verwendeten Laserenergieflüssen bevor es leuchtet. Für die Dissoziationsrate k_D gilt nach der RRK-Theorie /39/:

$$k_D = \nu [(E - E_0)/E]^{s-1}$$

mit ν der Schwingungsfrequenz, E der Gesamtenergie und E_0 der Dissoziationsenergie und s der Zahl der Freiheitsgrade.

$$k_D = 2,9 \cdot 10^{13} (3/4)^{14} = 5,17 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$$

Die Dissoziation vollzieht sich sehr schnell, so daß sie keinen geschwindigkeitsbegrenzenden Prozeß darstellt.

Es stehen vier Kandidaten als angeregte Bruchstücke zur Verfügung:



Atomares Osmium Os und das Molekül OsO sind durch Linien bzw. Banden im Spektrum charakterisiert. Für beide Spezies liegen sie teilweise im Sichtbaren /56,18/. Da jedoch ein breites, strukturloses Spektrum in diesem Wellenlängenbereich vorliegt, kommen sie als leuchtende Teilchen nicht in Frage. Einzig mögliche lumineszierende Bruchstücke sind OsO_2 und OsO_3 . Um zwischen ihnen zu entscheiden, müssen energetische Betrachtungen angestellt werden.

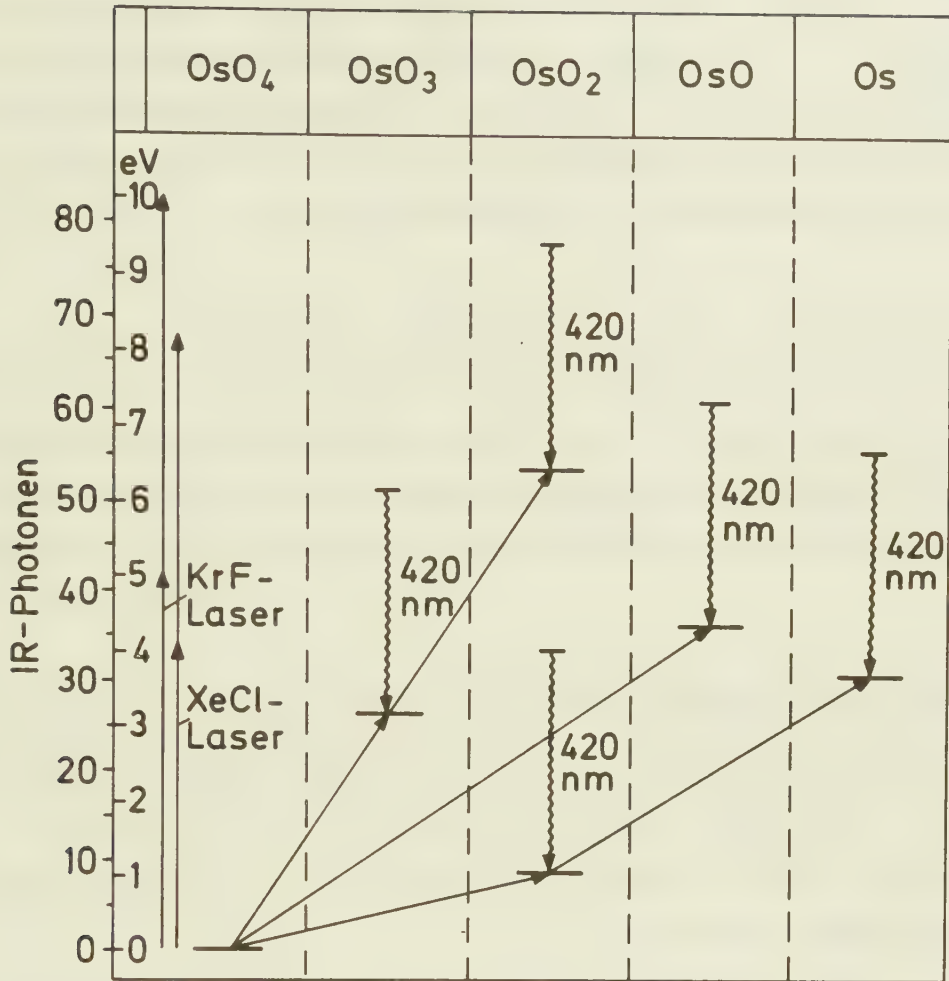


Abb. 55: Energiebilanz der möglichen Prozesse. Berücksichtigt wird die Dissoziationsenergie, berechnet aus der Enthalpiedifferenz der an der Reaktion beteiligten Substanzen

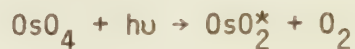
Aus der linearen Druckabhängigkeit der Lumineszenz ist bekannt, daß keine Stöße während der Anregung nötig sind. Die Absorption geschieht in jedem Molekül isoliert. Ein Energieaustausch über Stöße ist keine Voraussetzung für das Leuchten, d.h. in das System eingebrachte Energie ist durch die Photonenenergie pro Molekül gegeben.

Im Folgenden wird aus Kenntnis der Enthalpie der Bruchstücke /57-59/ schematisch eine Energiebilanz der Dissoziation und der Lumineszenz in verschiedene Reaktionskanäle gegeben. Dabei treten in der Literatur je

nach Meßmethode unterschiedliche absolute Werte auf. Relativ zueinander gibt es kaum Verschiebungen.

Aus der UV-Anregung ist bekannt, daß bereits eine Energie von 4,02 eV (XeCl-Laser) zur Lumineszenz führt. Mit dieser Energie kann nur ein Bruchstück erzeugt werden, das neben der Dissoziationsenergie noch eine Überschußenergie zum Leuchten bis 420 nm (2,95 eV) hat, und das ist OsO₂ (vgl. Abb. 55). Es entsteht aus der Dissoziation:

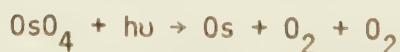
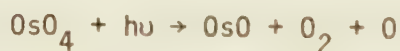
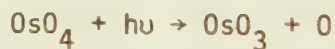
Lumineszenzprozeß:



Die Energiebilanz lautet: 4 eV absorbiert, 1 eV für die Dissoziation in OsO₂ und O₂ und bis 3 eV für das emittierte Photon aufgewendet. Für die Dissoziation in OsO₃ und O müßten bereits 3 eV zur Verfügung gestellt werden.

Aus Abbildung 55 sieht man, daß auch andere Reaktionen möglich sind. Sie führen jedoch nicht zur Lumineszenz. Sie sind vielmehr nichtstrahlende Verlustkanäle und mit für die niedrige Quantenausbeute verantwortlich. Bereits bei der absorbierten Energie eines UV-Photons mit 4 eV oder etwas darüber kann das Molekül OsO₄ praktisch in alle möglichen Dissoziationsprodukte aufbrechen:

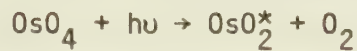
Verlustprozesse:



Der Leuchtprozeß ist also eine durch Laserlicht induzierte Dissoziation des Moleküls OsO₄ in ein lumineszierendes Bruchstück OsO₂ und ein Molekül O₂. Parallel dazu laufen Reaktionen in nichtleuchtende Dissoziationsprodukte ab.

Die Reaktionen verstoßen gegen keine der Auswahlregeln, wie z.B. den Spinnerhaltungssatz.

Zunächst wurde dieser Leuchtmechanismus nur für XeCl-Laseranregung aufgestellt. Wie aus Abbildung 55 zu ersehen ist, stellt er mit einer benötigten Energie von ca. 1 eV für die Dissoziation den günstigsten Reaktionskanal dar. Bei der IR-Anregung gelangt die Energie über die Absorption vieler Photonen mit ca. 0,12 eV ins Molekül. In diesem Fall werden die Zustände bzw. Dissoziationsbereiche in kleineren Schrittweiten abgetastet. Die energetisch günstigsten Reaktionskanäle werden zuerst durchlaufen, keine Fragmentierungsmöglichkeit ausgelassen. Die Dissoziation



stellt entsprechend Abbildung 55 die bei geringer Anregung einzig mögliche Reaktion dar, so daß sie bei niedrigen Intensitäten sicher realisiert wird. Das leuchtende Teilchen ist für die IR und UV-Anregung angeregtes OsO_2^* . Dadurch wird auch die Ähnlichkeit der Spektren, der Energieflußabhängigkeit des Lumineszenzprozesses und der Lebensdauer für beide Anregungsarten verständlich.

Die kontinuierlichen Spektren der Lumineszenz kommen also wie beschrieben von einem Zerfall im OsO_2^* . Es können gebunden-gebunden oder gebunden-ungebunden-Übergänge sein.

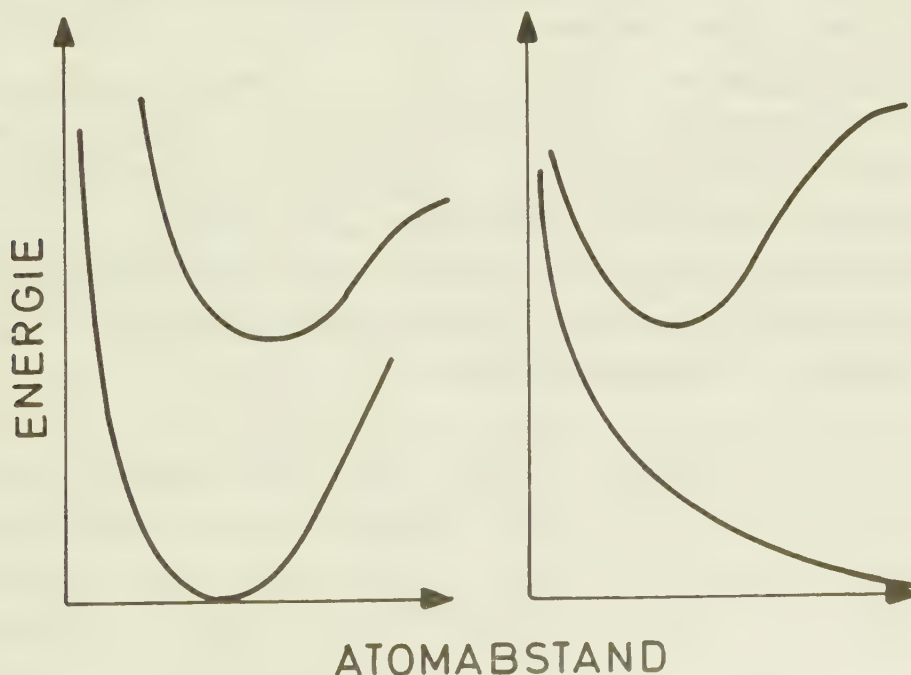


Abb. 56: Schematischer Verlauf von Potentialkurven, die zu einem kontinuierlichen Spektrum führen.

In beiden Fällen kommt ein kontinuierliches Spektrum zustande. Für OsO_2 stehen zu wenig spektroskopische Daten zur Verfügung, um zwischen beiden zu unterscheiden. Das einzige Wissen von den Übergängen stammt aus der Messung: Die Form des Spektrums nach der Anregung ist durch die Lebensdauer der einzelnen Zustände bestimmt. Der gebunden-ungebunden-Übergang kann nur über eine Energiebetrachtung ausgeschlossen werden: Dem Molekül steht zu wenig Energie zur Verfügung, um zu leuchten und noch weiter zu dissoziieren. Die bei der Anregung absorbierte Energie wird bereits für die Aufspaltung von OsO_4 in OsO_2 und O_2 und die Lumineszenz benötigt. Für ein weiteres Aufbrechen wären mindestens weitere 2,6 eV aufzuwenden (Dissoziation in $\text{Os} + \text{O}_2$). Die Lumineszenz stammt also aus gebunden-gebunden Übergängen in OsO_2 .

Weitere Informationen werden aus den spektralen Zerfallsdaten bei Stößen gewonnen:

Nach der Laseranregung hat OsO_4 die Möglichkeit in OsO_2 und O_2 aufzubrechen. Stößt das angeregte Molekül OsO_2 mit einem anderen Molekül, so stehen ihm erneut die Reaktionskanäle zu den anderen nichtleuchtenden Bruchstücken offen (vgl. Abb. 55). Je geringer die dem Molekül zur Verfügung stehende Energie ist, desto weiter weg liegen die besetzten Niveaus unter diesen Reaktionskanälen und um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer weiteren Dissoziation. D.h. die unter Stößen schneller zerfallenden Zustände liegen bei höheren Energien, die langsamer zerfallenden bei niedrigeren. Aus der Messung ist bekannt, daß Blau schneller zerfällt als Rot. Die kurzwellige Emission der Lumineszenz stammt aus energetisch höher liegenden Zuständen als die langwellige. Die Lumineszenz entstammt einer Potentialform entsprechend Abbildung 57. Die Potentialkurve des oberen Zustandes verläuft steiler und ihr Minimum ist zu größeren Abständen verschoben.

Auf diese Art und Weise wurde der Lumineszenzprozeß und die mögliche Potentialform des beobachteten Überganges durch die Meßergebnisse bestimmt.

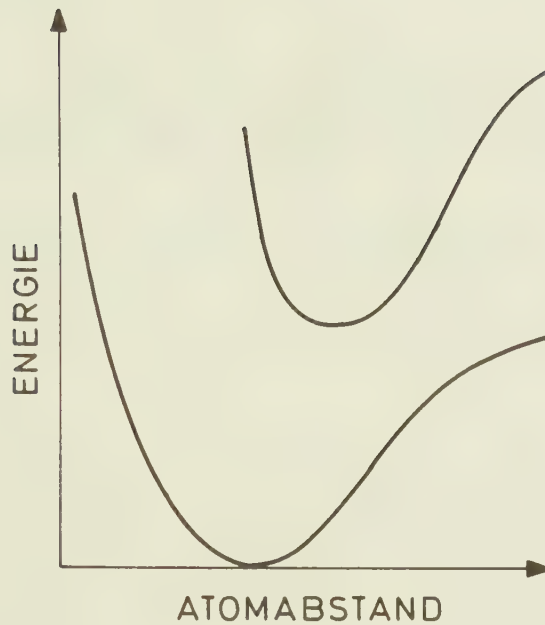


Abb. 57: Schematische Potentialform bei der Entstehung der Lumineszenz in OsO_2

4.2. Die Infrarotmultiphotonenanregung

Die Vielphotonenanregung wird durch drei Bereiche charakterisiert: Mit zunehmender Schwingungsenergie durchläuft das Molekül die diskreten Zustände, das Quasikontinuum und das Kontinuum (vgl. Kapitel II). Durch die Aufteilung des beobachteten Gesamtprozesses in Anregung und Lumineszenz war es möglich, die oben genannten Anregungsprozesse zu studieren. Das aus der Messung rekonstruierte Multiphotonenanregungsspektrum beschreibt die ersten Schritte der Vielphotonenabsorption. Es stellt eine Wichtung des Einphotonenabsorptionsspektrums mit den Wahrscheinlichkeiten der weiteren Übergänge dar. Durch die Anharmonizität des Potentials nimmt die Schrittweite zwischen Schwingungsniveaus mit zunehmender Anregung ab. Man erwartet eine Verschiebung des Spektrums ins Langwellige gegenüber dem Einphotonenspektrum. Messungen wurden hierzu von Puretzky et al. /60,61/ durchgeführt. Durch die zeitlich versetzte Anregung des Moleküls OsO_4 mit zwei verschiedenen Laserfrequenzen konnte er Anregung und Dissoziation trennen. Die Ergebnisse stimmen mit der Vorhersage und mit den Messungen in dieser Arbeit

überein. Hier wurde jedoch eine andere Technik verwendet: Die Anregung erfolgte nur mit einer Frequenz, mit einem Laser. Ausgenutzt wurde die Verschiebung von Plateaus, also Bereichen mit Konkurrenz zwischen Leuchtprozeß und nichtstrahlenden Vorgängen, mit der Laserfrequenz. Daraus konnte nicht nur das Multiphotonenabsorptionsspektrum, sondern zusätzlich auch sein Verhalten mit dem Laserenergiefluß gemessen werden.

Die Verschiebung des Spektrums mit zunehmendem Laserenergiefluß ins Kurzwellige wurde dabei erstmals bestimmt. Sie kommt durch eine Linienverbreiterung im Molekül mit dem Laserenergiefluß zustande und verändert die Übergangswahrscheinlichkeiten in Richtung auf das Einphotonenabsorptionsspektrum durch eine Verminderung der Selektivität. Bei den bisherigen Messungen wurde die Veränderung der mittleren Zahl der absorbierten Photonen pro Molekül in der Zelle mit dem Energiefluß aufgenommen. Man mittelt über die Gesamtzahl der Moleküle, auch über die an der Absorption nicht oder wenig beteiligten /62/. Hier werden jedoch nur die hochangeregten Moleküle OsO_4 betrachtet, nur sie tragen bei. Diese neue Methode ermöglicht also, bei Anregung mit nur einem Laser das Multiphotonenabsorptionsspektrum und darüber hinaus seine Abhängigkeit vom Laserenergiefluß zu bestimmen.

Aus Kenntnis des Ein- und Mehrphotonenabsorptionsquerschnitts konnte erstmals eine frequenzabhängige Quantenausbeute nur für die Multiphotonenanregung rekonstruiert werden.

Im Bereich der Lumineszenz, also bei höher schwingungsangeregten Molekülen, tritt eine neue Frequenzabhängigkeit auf: Der Prozeß wird leichter angeregt für abnehmende Photonenenergie. Hier besitzen die Übergänge noch Struktur, ihr Abstand ist aber bei weitem geringer als im vorangegangenen Gebiet. Man kann ihn dem Quasikontinuum zuordnen. Das Kontinuum selbst wird nicht erreicht.

V. Ergebnisse CrO_2Cl_2

1.1. Allgemein:

Im Verlauf dieser Arbeit wurde bisher der Grundprozeß des Leuchtens am Beispiel von OsO_4 -Molekülen studiert. Dabei stellt sich eine Dissoziation in den energetisch günstigsten Kanal mit der Erzeugung von angeregten OsO_2 -Molekülen als Lumineszenzmechanismus heraus. Unter welchen Bedingungen können auch kleinere leuchtende Bruchstücke mit einer ungünstigeren Energiebilanz bei der Anregung durch IR- oder UV-Laser erzeugt werden?

Diese Fragestellung soll für das Molekül CrO_2Cl_2 gelöst werden. Die erwarteten Bruchstücke sind Cr-Atome und CrO-Moleküle. Bei anderen Molekülen wurde bereits die Möglichkeit einer Fragmentierung untersucht. Beispiele sind die Aufspaltung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in $\text{Cr}(\text{CO})_5$ /63/ und in Cr /64/ nach UV-Anregung. Bisher am besten studiert ist die Erzeugung von Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach Vielphotonenabsorption im UV bzw VUV /65-70/. In dieser Arbeit wird neben der UV- auch die IR-Vielphotonenanregung zur Dissoziation in Cr und CrO benützt.

Die Spezies Cr und CrO werden durch Linien bzw. Banden im sichtbaren Wellenlängenbereich charakterisiert, die alle gleichzeitig im Prismenspektrometer beobachtet werden können /71/. Die Anregung erfolgt entweder mit einem CO_2 -Laser im Infraroten bei $10,20\text{ }\mu\text{m}$ (R_{26}) und Pulslängen von $100\text{ }\mu\text{sec}$ oder mit einem KrF-Laser bei 248 nm und einer Pulsdauer von 20 nsec . Der zum Leuchten von Cr und CrO führende Prozeß benötigt sehr hohe Laserintensitäten, da allein die Dissoziationsenergie von CrO_2Cl_2 in die Bruchstücke bei ca 10 eV liegt und damit große Überschußenergien benötigt werden.

Abbildung 58 zeigt eine Aufnahme im Prismenspektrometer von der Cr-Linie im Übergang $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{P}_{1,2,3}$, ein hier nicht aufgelöstes Triplett und den Banden von CrO beim Übergang $\text{X}^5\Pi \rightarrow \text{A}^5\Pi$ von (2,0), (1,0), (0,0) nach CO_2 -Laseranregung bzw. KrF-Laseranregung.

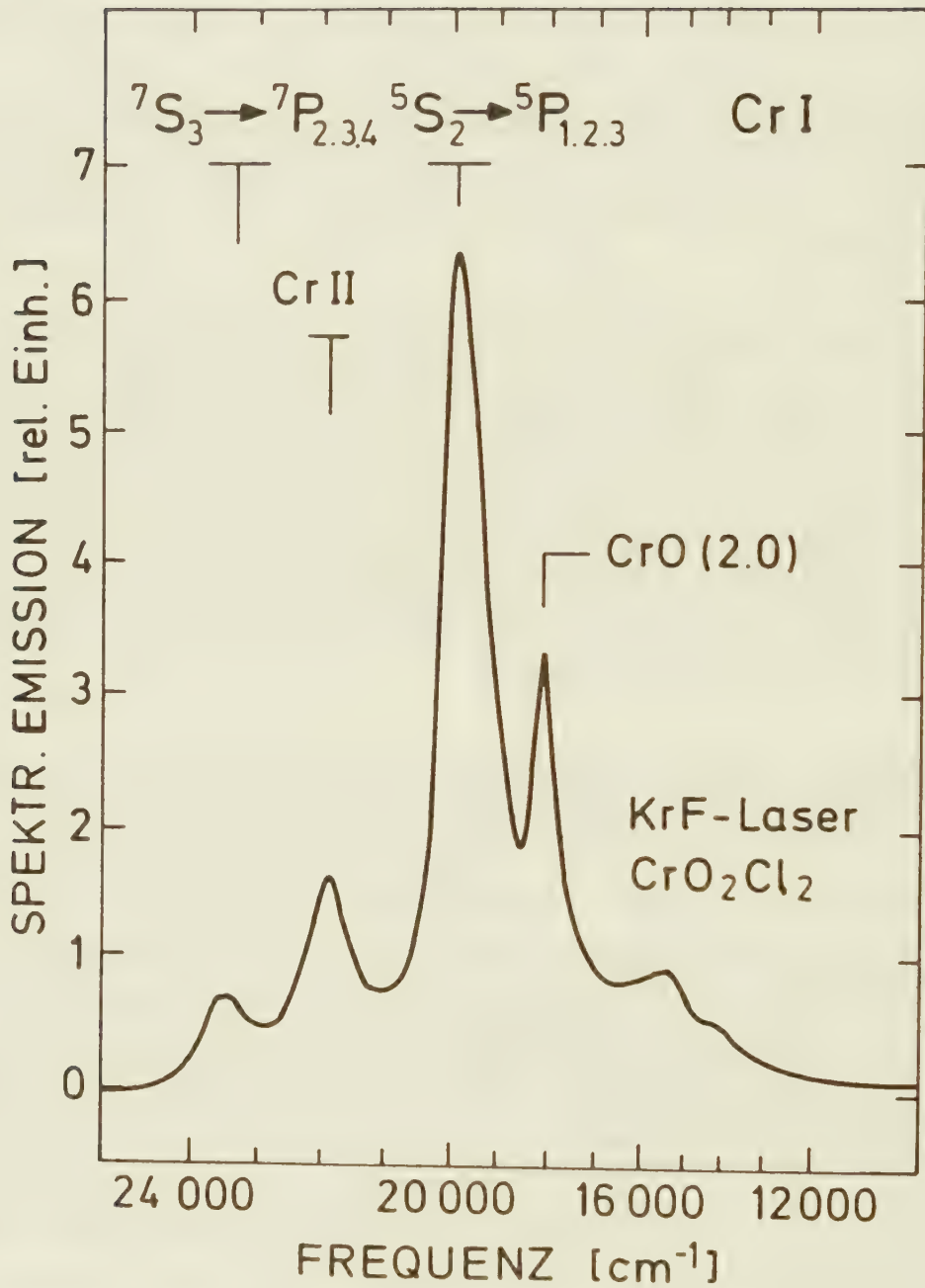


Abb.58a: Aufnahme der untersuchten Linie von Cr und der Banden von CrO im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Anregung erfolgt mit einem KrF-Laser.

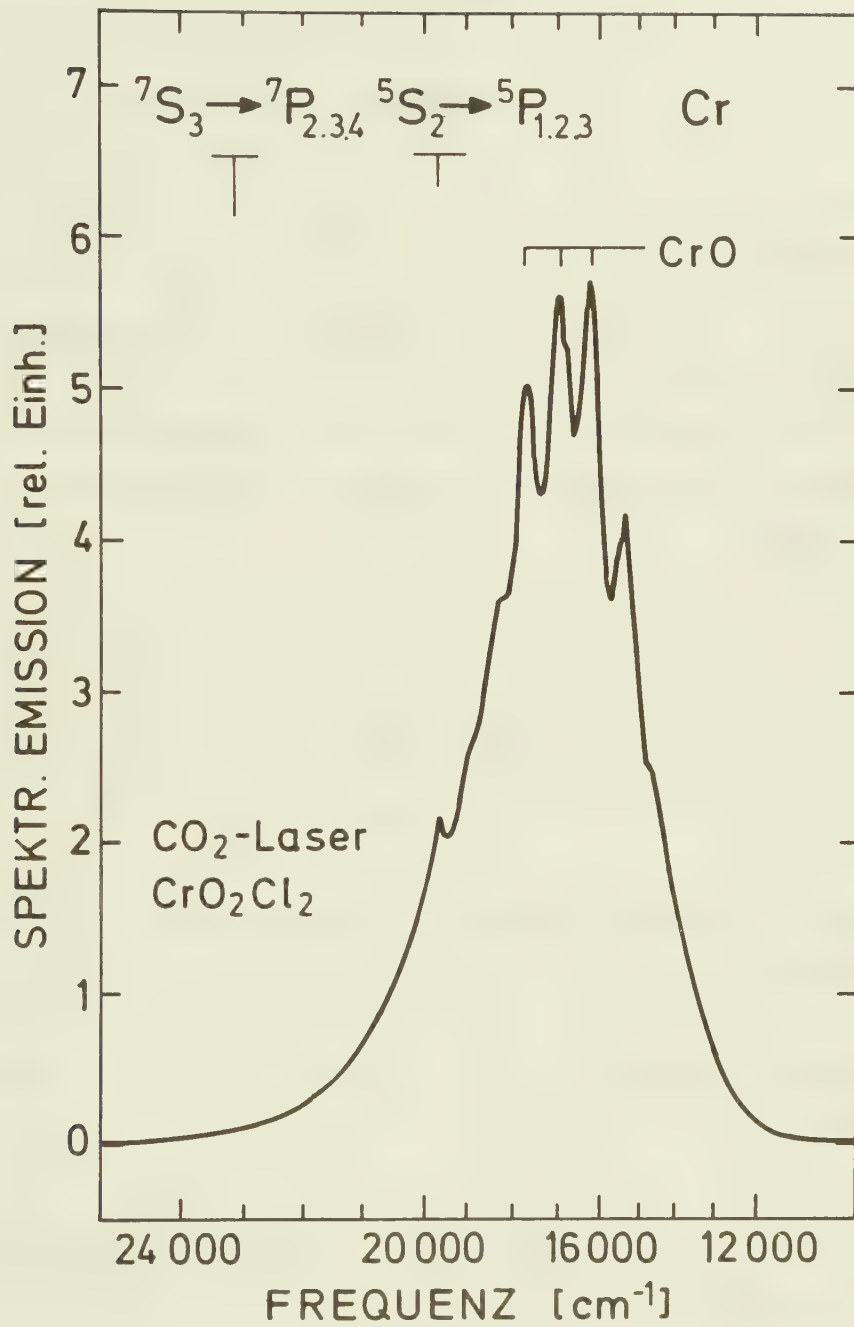


Abb. 58b: Die Cr-Linien und CrO-Banden nach Anregung mit einem CO₂-Laser bei 10,20 μm (R₂₆).

Die Zuordnung der Linien zu den Übergängen ist eindeutig. Die hierzu nötigen spektroskopischen Daten wurden /71/ entnommen. Sie sind in Tabelle (8a,b) zusammengestellt.

Tabelle 8a

Spezies	Chrom Cr		
Spektrale Bezeichnung	$a^5S_2 \rightarrow z^5P_1$	$a^5S_2 \rightarrow z^5P_2$	$a^5S_2 \rightarrow z^5P_3$
Wellenlänge [Å]	5204,5	5206,0	5208,4
Oszillator- stärke · Ent- artung	0,65	1,0	1,3

Tabelle 8b

Spezies	Chrommonoxid CrO		
Spektrale Bezeichnung	$(X)^5\Pi,0 \rightarrow A^5\Pi,2$	$(X)^5\Pi,0 \rightarrow A^5\Pi,1$	$(X)^5\Pi,0 \rightarrow A^5\Pi,0$
Wellenlänge Bandenkopf [Å]	5564,1	5794,4	6051,6

Tab. 8a,b: Spektroskopische Daten von Cr und CrO für die beobachteten Übergänge aus /71/.

In Abbildung 58 erkennt man, daß die Struktur von Cr und CrO auf einem Untergrund sitzt. Er stammt von dem Leuchten des Primärprozesses, der im ersten Teil der Arbeit für OsO_4 untersucht wurde. Es laufen parallel mehrere Vorgänge ab:

- Entstehung a) der breiten strukturlosen Lumineszenz
- b) von angeregten CrO Molekülen
- c) von angeregten Cr Atomen

Dabei unterscheiden sich die IR- und UV-Anregung. Bei der CO_2 -Laseranregung tritt der breite leuchtende Untergrund stärker hervor. Für die KrF-Laseranregung stellt man eine Verschiebung der Besetzung der Übergänge von CrO fest. Zu Beginn der Emission überwiegt der $(X)^5\Pi, 0 \rightarrow A^5\Pi, 2$ Übergang. Die Temperatur der CrO-Moleküle ist größer als bei IR-Anregung, bei der alle Niveaus etwa thermisch besetzt sind.

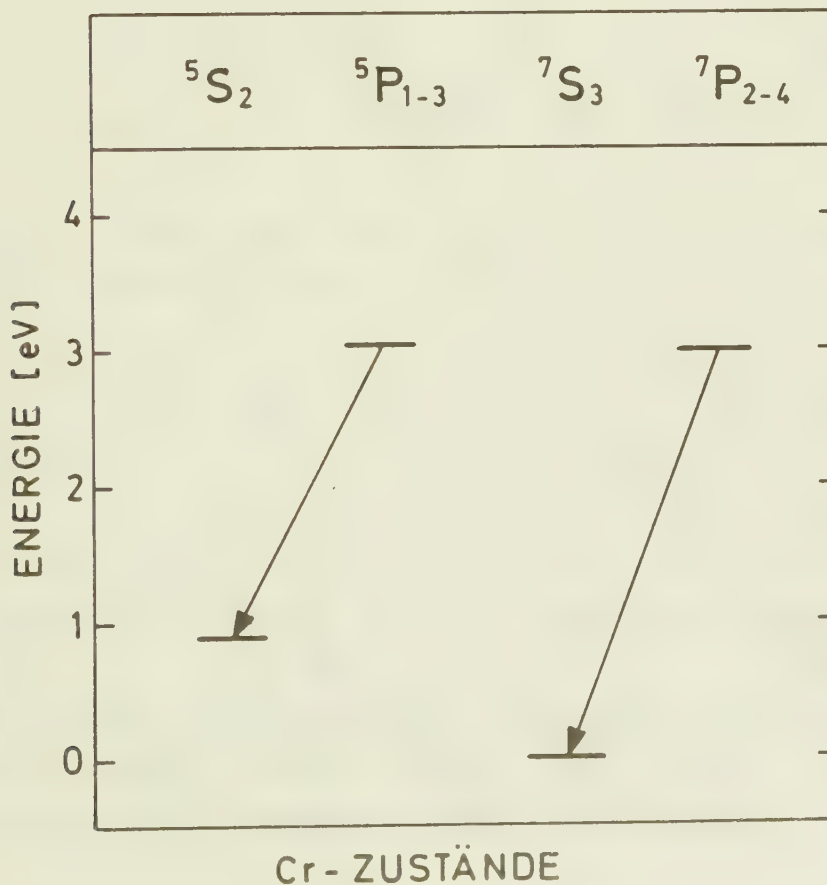


Abb. 59: Termschema der Übergänge im Chromatom

Ob sich die Prozesse für das Zustandekommen der Linien- bzw. Bandenemission unterscheiden, wird sich zeigen, wenn im folgenden die Bedingungen für die Vorgänge studiert werden.

1.2. Die Energieflußabhängigkeit

Bei einem gegebenen CrO_2Cl_2 Druck wird die Abhängigkeit der Cr bzw. CrO Emission vom Energiefluß des Lasers gemessen.

In Abbildung 60a,b ist sie für den KrF-Laser und den CO_2 -Laser dargestellt.

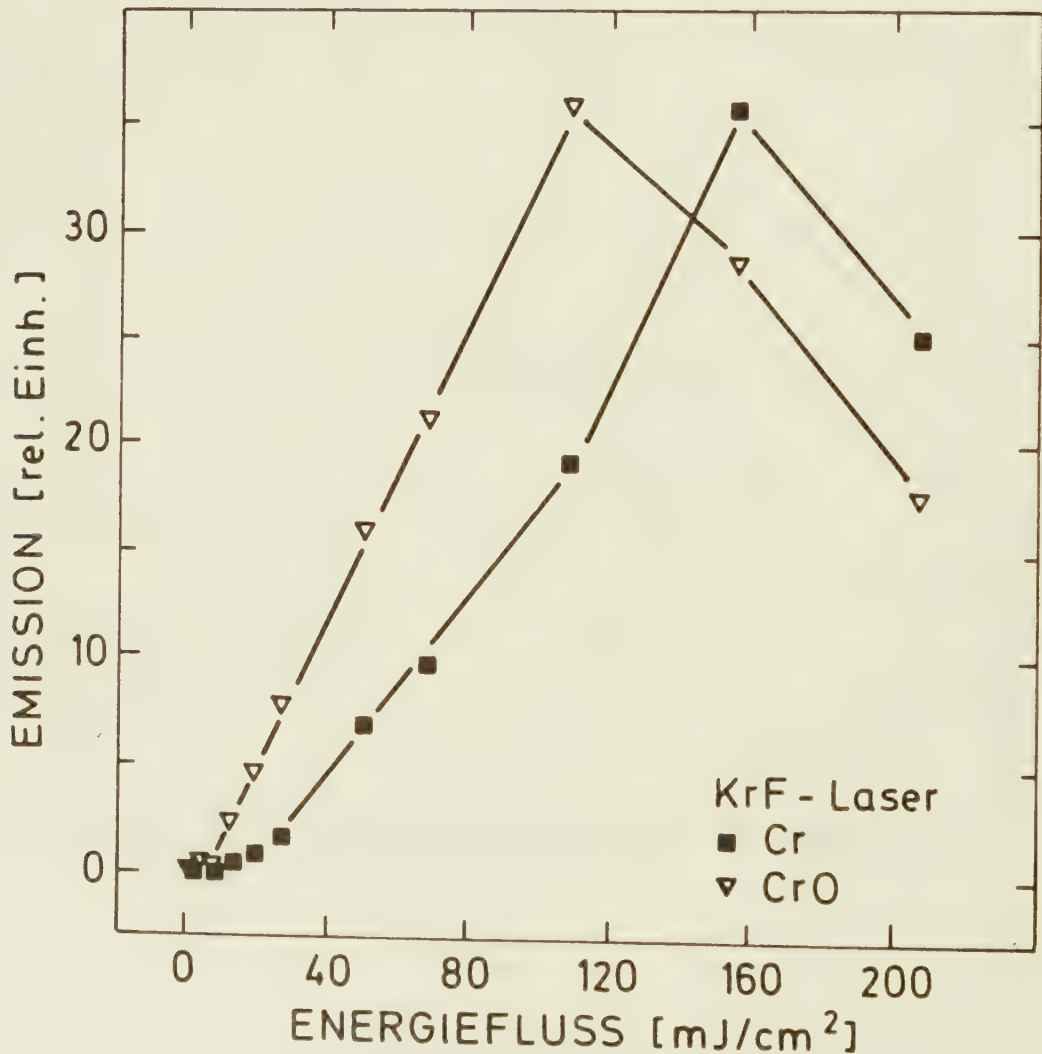


Abb. 60a: Abhängigkeit der CrO- bzw Cr-Emission vom Energiefluß des KrF-Lasers.

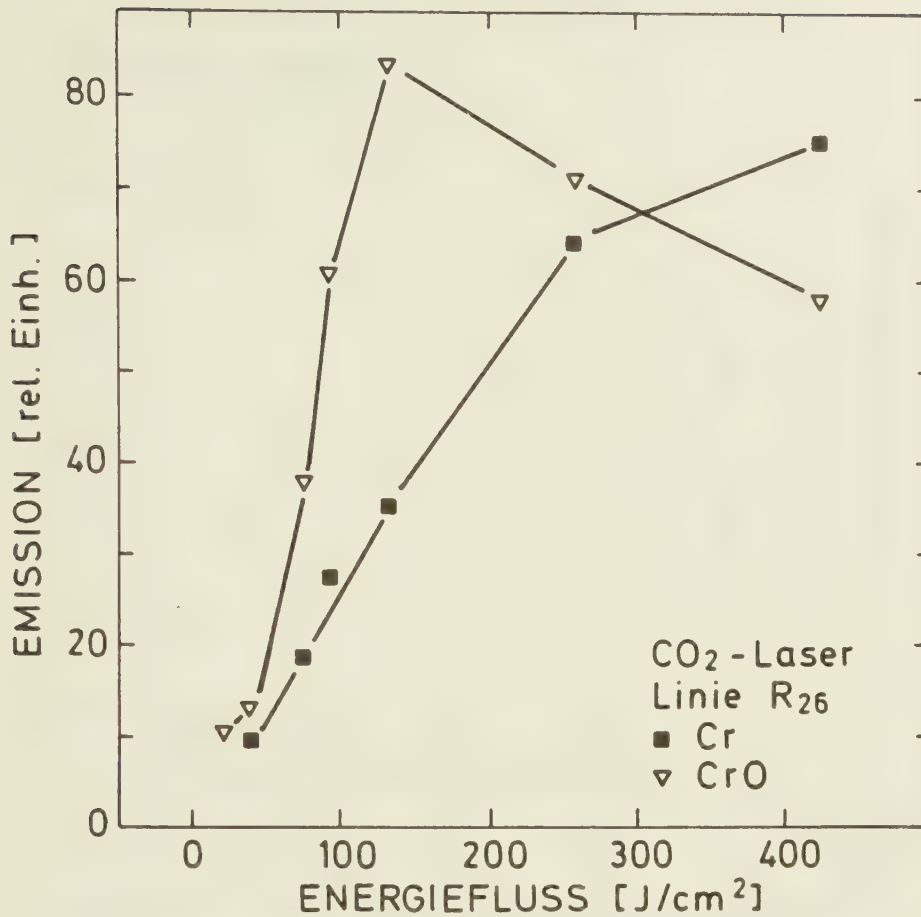


Abb. 60b: Abhängigkeit der CrO- bzw. Cr-Emission vom Energiefluß des CO₂-Lasers

Für beide Arten von Anregung zeigt sich das gleiche Verhalten: Nach Überwindung einer Schwellintensität steigt die Linienemission mit dem Energiefluß an und wird konstant (Cr) oder geht nach Durchlaufen eines Maximums wieder zurück (CrO). Das spektrale Erscheinungsbild wird in der Nähe des Fokus von den Cr Linien bestimmt. In Abbildung 61 ist das Verhalten des breiten, kontinuierlichen Untergrunds gezeigt.

Auch er nimmt zum Fokus hin ab. Sein Maximum liegt bei noch kleineren ϕ -Werten als das von CrO Molekülen. Die Abhängigkeit bei CO₂-Laseranregung verläuft ähnlich.

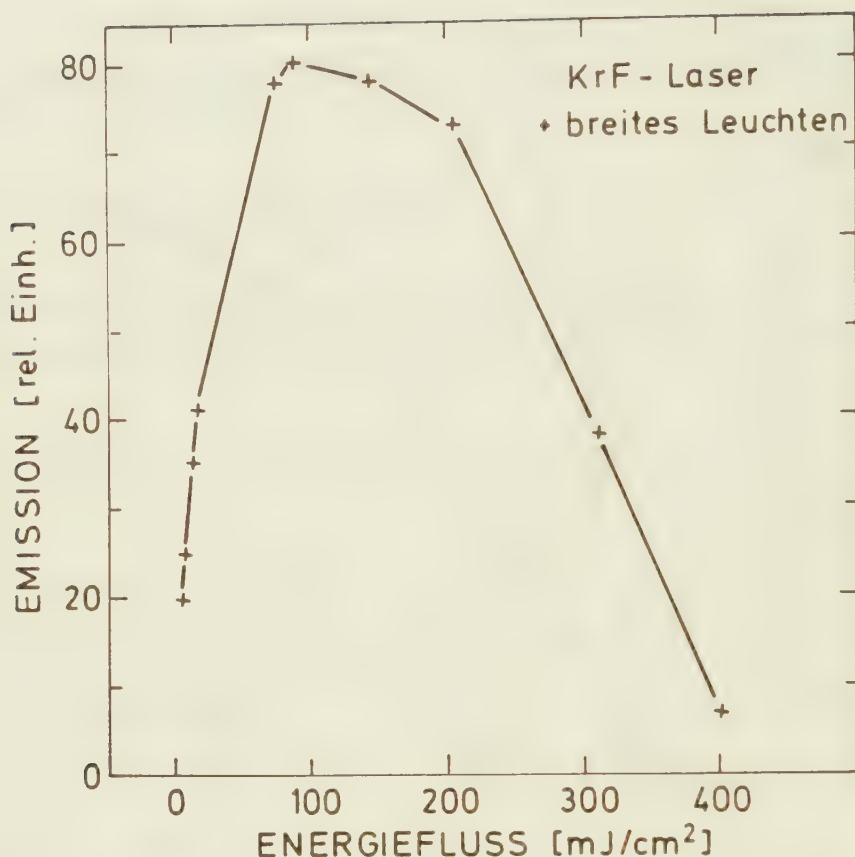


Abb. 61: Abhängigkeit der breiten, strukturlosen Lumineszenz vom Laserenergiefluß

Die drei Prozesse konkurrieren untereinander, wobei sie in der Reihenfolge breite Lumineszenz, CrO- und Cr-Leuchten zu hohen Energieflüssen hin dominieren. Ihre Wichtung erfolgt durch den Laserenergiefluß.

1.3. Druckabhängigkeit

Die Druckabhängigkeit gibt Aufschluß darüber, ob Stöße zum Leuchten beitragen oder nicht. Man erwartet zunächst bei isolierten Vorgängen eine lineare Zunahme der Emission mit dem Druck bzw. der Teilchenzahl. Der Quotient aus Emission pro Druck müßte eine Konstante für alle Drücke ergeben. Ist dies nicht der Fall und ergibt sich bei dieser Auftragung eine Zunahme mit dem Druck, so spielen Stöße eine Rolle bei der Erzeugung der Emission. Für den CO₂-Laser ist die Abhängigkeit in Abbildung 62a,b verdeutlicht.

Die Zunahme der Emission pro Teilchen ist für Cr und CrO (2,0) offensichtlich. Die übrigen Übergänge in CrO verhalten sich gleich. Stöße fördern die Entstehung von angeregten Cr-Atomen und CrO-Molekülen.

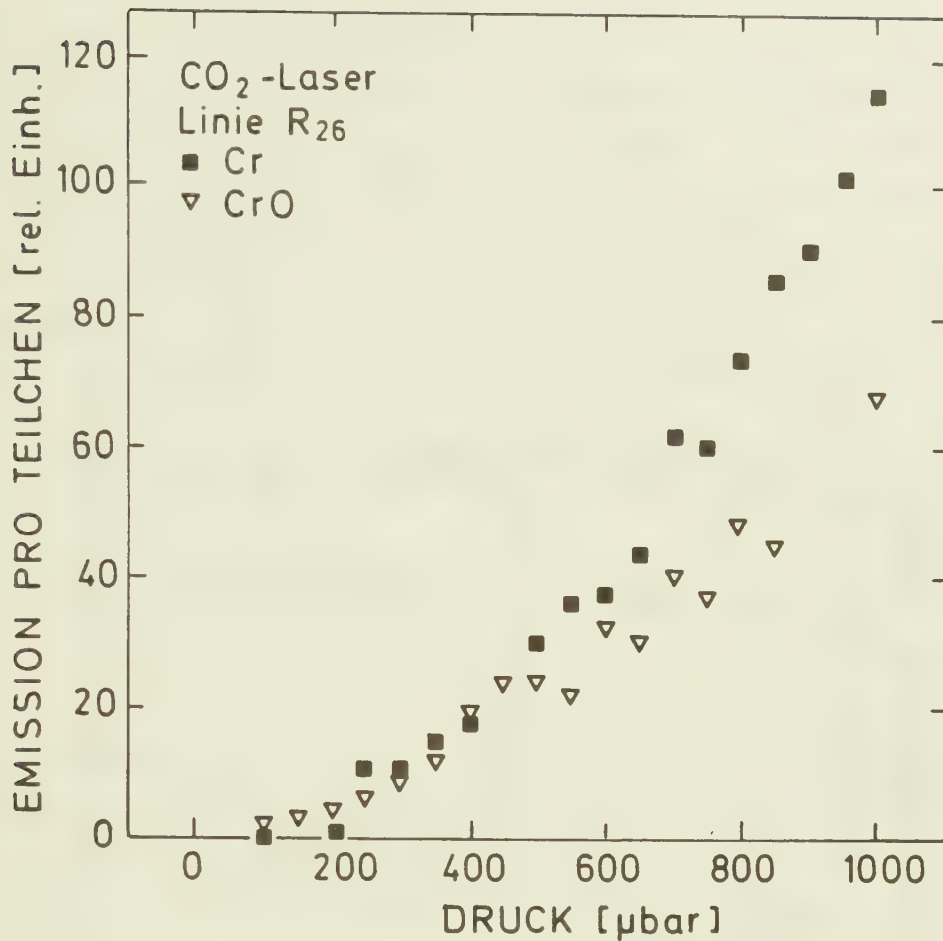


Abb.62a,b: Abhängigkeit der CrO Emission und der Cr Emission vom Druck. Eine Zunahme der Emission der Linien bzw. Banden pro Teilchen demonstriert die Wichtigkeit von Stößen bei der Erzeugung leuchtender Bruchstücke.

Bei der CO_2 -Laseranregung tritt bei Drücken um $p=1000 \mu\text{bar}$ nach mehrmaligem Beschuß des gleichen Zellinhalts eine neue Erscheinung auf: Die Absorption im Gas steigt um einige Größenordnungen und eine kugelförmige, helle Leuchterscheinung ist im Fokusbereich zu sehen. Das Spektrum zeigt Abbildung 63.

Der Vorgang geschieht nur, wenn zwischen den einzelnen Schüssen nicht weniger als ca 1-3 Minuten vergehen. Es handelt sich offensichtlich um einen Prozeß, der durch "Staubteilchen" im Gas, die bei der Entstehung der Struktur erzeugt werden, in Gang gesetzt wird. Möglicherweise bestehen Parallelen zu einem Gasdurchbruch in Luft.

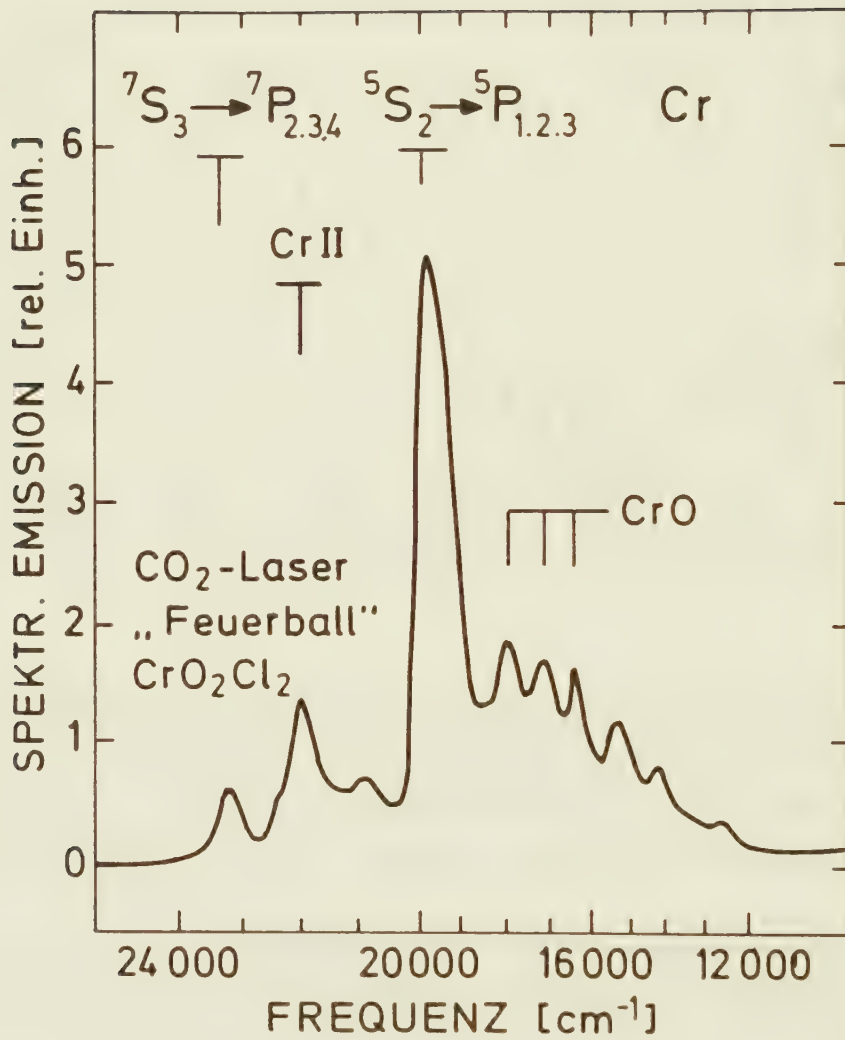


Abb. 63: Spektrum der hellen Leuchterscheinung nach mehrmaligem Beschuß des gleichen Zellinhalts bei 1000 μbar CrO_2Cl_2 Dampf und CO_2 -Laseranregung.

1.4. Der Zerfall

Um Information über den Zerfall zu bekommen, wird der zeitliche Verlauf der spektral breiten Lumineszenz, der Emission von CrO und Cr gleichzeitig aufgenommen. Dabei zeigt sich ein signifikantes Verhalten: Die breite Lumineszenz zerfällt spektral nach einem einfachen exponentiellen Gesetz mit dem Maximum bei $t=0$ μsec . Die Emission von Cr und CrO durchläuft ein Maximum bei $t \sim 0,1$ μsec , um erst dann abzunehmen (Abbildung 64). Die Lebensdauer von Cr wird mit Gl. (21 - 31) in /71/ bestimmt.

$$\tau \cdot f = m \cdot c \cdot \lambda^2 / 8\pi^2 \cdot e^2$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^2 \quad \text{mit } \lambda \text{ in } [\mu\text{m}]$$

Für die Oszillatorstärke f von Cr sind für die Übergänge bei $\lambda = 0,520$ μm Werte um eins angegeben. Daraus berechnet man τ zu

$$\tau = 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot (0,52)^2 / 1 = 4,06 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$$

Auf diesen Übergängen $^5S_2 \rightarrow ^5P_{1,2,3}$ zerfällt Cr innerhalb weniger Nanosekunden. Aus dem Abfall ergibt sich jedoch ein Wert von ca 100 nsec. Die beobachtete Lebensdauer übersteigt die atomare Lebensdauer von Cr um Größenordnungen.

Die gleichen Messungen gestalten sich für CO_2 -Laseranregung schwieriger, da bei dem nötigen Druck von 1000 μbar die Zelle während der Experimentierdauer verschmutzt. Hier ergeben sich langsame Zerfälle mit noch kleineren Zerfallsraten.

Der Zerfallsmechanismus kann also nicht aus einer Anregung von Cr während dem Laserpuls und einem sich anschließenden Zerfall bestehen. Die beobachteten Zeitverläufe sind dafür zu langsam.

Aus den Druckmessungen ist bekannt, daß Stöße für die Erzeugung der leuchtenden Fragmente notwendig sind. Was also in der Zeitabhängigkeit beobachtet wird, ist die Kinetik der Cr- und CrO-Entstehung. Die Abläufe werden durch die Reaktionsraten bestimmt.

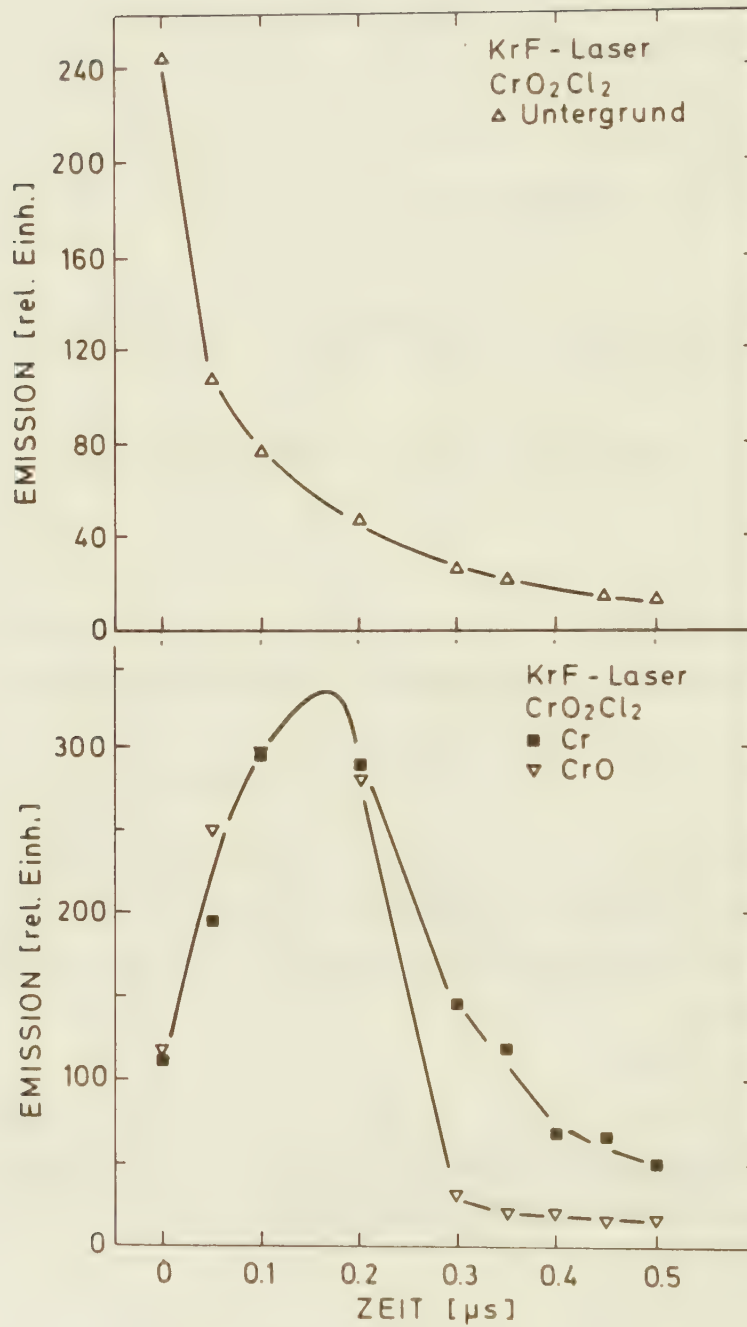


Abb. 64: Zerfall des kontinuierlichen Leuchtens, der Cr- und CrO-Emission nach KrF-Laseranregung. Der beobachtete Zerfall ist um Größenordnungen langsamer als der für die atomaren Übergänge bekannte.

1.5. Intracavity-Messung

Die angeregten Cr-Atome werden jetzt im Resonator eines Farbstofflasers erzeugt, der im Bereich der Emission selbst Licht emittiert. Dabei soll studiert werden, wie sich die spektrale Verteilung des Lasers verändert, um Rückschlüsse auf die Besetzung der Zustände im Chrom zu bekommen. Für die Messungen wird ein Gitterspektrograph verwendet. Einzelheiten sind im experimentellen Teil beschrieben. Das Spektrum zeigt Abbildung 65.

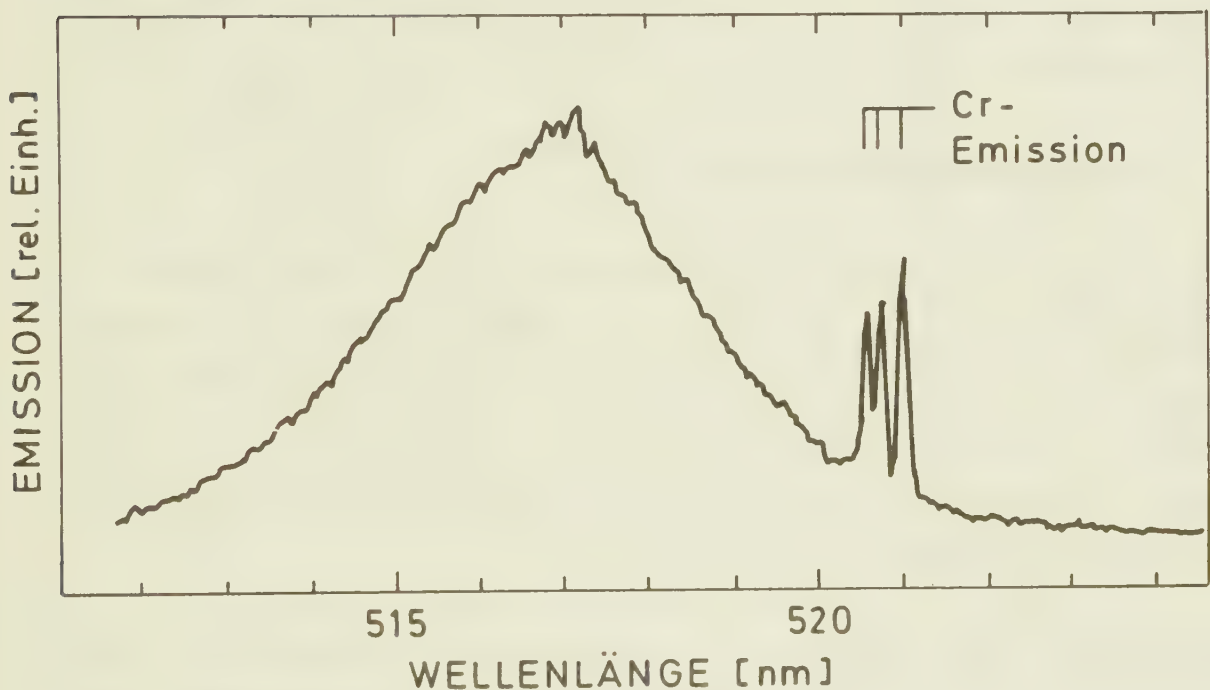


Abb. 65: Emission des Farbstofflasers mit angeregten Chromatomen im Resonator. Deutlich treten die Cr-Linien hervor.

Die zeitliche Abfolge ist Anregen des CrO_2Cl_2 mit dem KrF-Laser und Zünden der Blitzlampen des Farbstofflasers mit einer Verzögerung von ca 100 nsec, so daß das Leuchten von Cr sein Maximum durchläuft, wenn der Farbstofflaser zu emittieren beginnt. Im Bereich der Atomlinien ist in Abbildung 65 deutlich eine Verstärkung der Laserstrahlung zu sehen. Die dreifache Aufspaltung des Übergangs in Chrom kann aufgelöst werden.

5a Pumpleistungsabhängigkeit

Wird die Pumpleistung der Blitzlampen verändert, so kann der Laser dazu gebracht werden, in der Nähe oder deutlich über der Schwelle der Lasertätigkeit zu arbeiten.

Bei Abnahme der Pumpleistung treten die Cr-Linien immer stärker hervor, bis an der Schwelle der Lasertätigkeit des Farbstofflasers die gesamte Emission nur noch in dem Übergang des Triplets mit der größten Oszillatorstärke zu finden ist (siehe Tabelle 8a) (Abbildung 66).

5b Zeitabhängigkeit/Dichteänderung

Wenn man die Zeit zwischen der Anregung des CrO_2Cl_2 und der Farbstofflasertätigkeit variiert, kann bei verschiedenen Dichten der Cr-Atome gearbeitet werden. Die Dichte wird durch die Reaktion bestimmt. Je größer die Verzögerungszeit, um so mehr Vorläufer sind zu Cr abreagiert und um so geringer ist ihre Dichte und entsprechend die von Cr beim Zünden des Lasers. Der Verlauf der Cr-Emission entspricht dem Zeitverlauf von Abbildung 64.

Das Cr-Signal nimmt deutlich mit der Zeit bzw. der Dichte ab. Bei $\Delta t = 1,2 \mu\text{sec}$ ist sogar ein Rückgang der Farbstofflasertätigkeit auf den Cr-Linien erkennbar. Die Atome absorbieren in dieser Einstellung vom Zwischenzustand $^5\text{S}_2$ aus.

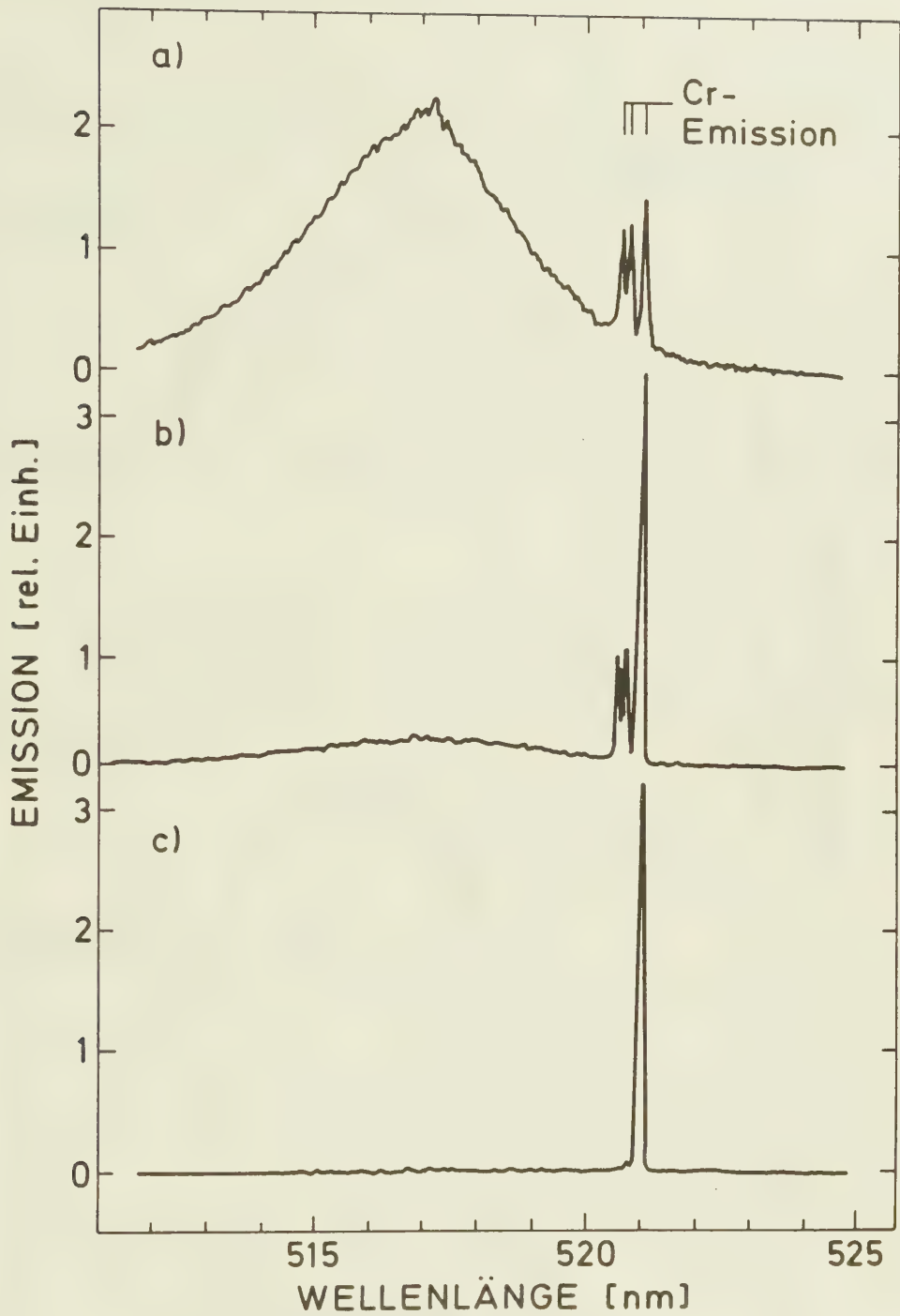


Abb. 66a,b,c: Abhängigkeit der Emission des Farbstofflasers von der Pumpleistung. An der Schwelle der Lasertätigkeit erfolgt Emission nur noch bei der Linie mit der größten Oszillatorstärke der Chromatome im Resonator.

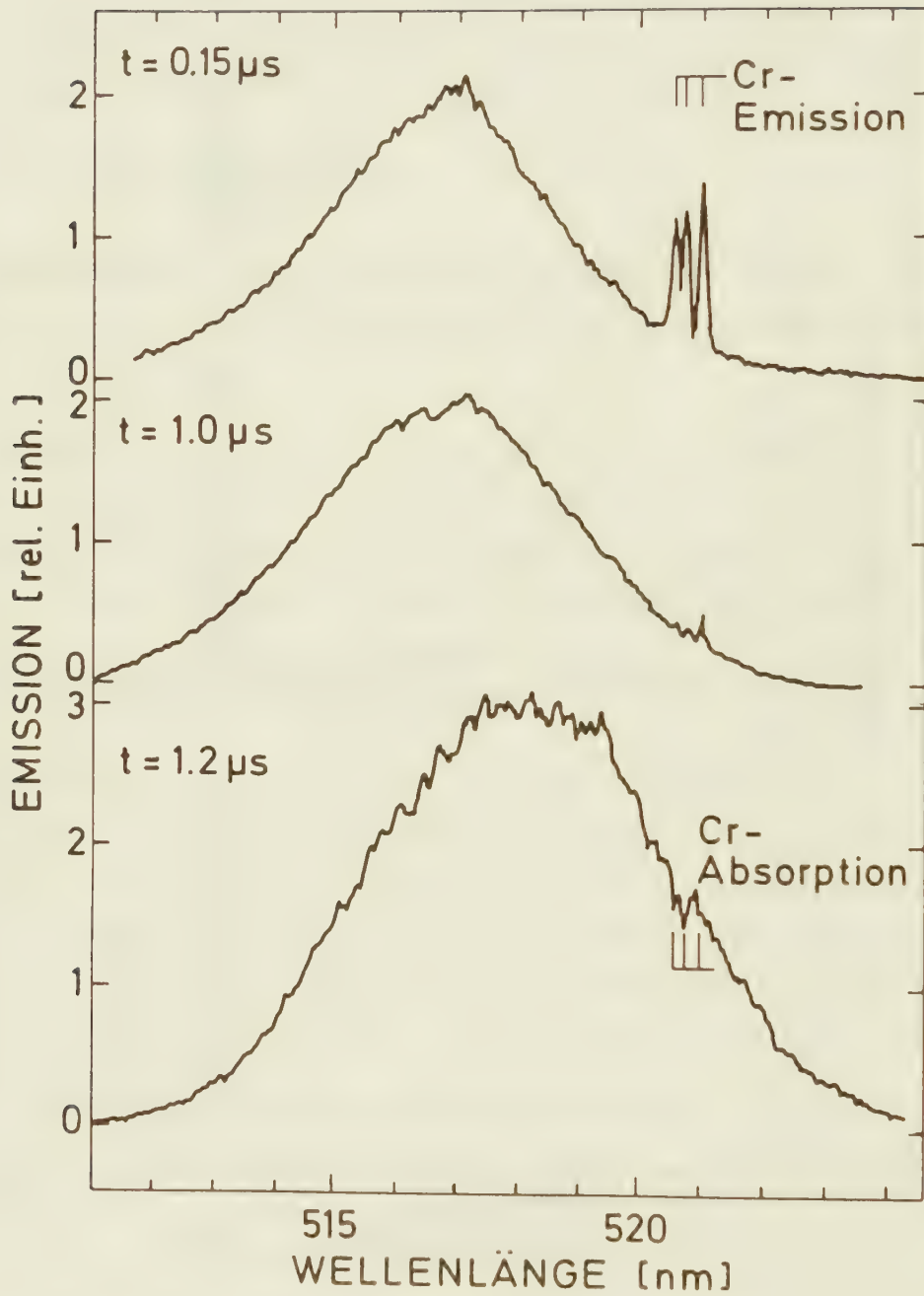


Abb. 67a,b,c: Abhängigkeit der Farbstofflaseremission von der Dichte der Cr-Atome im Resonator

5c. Passive Elemente im Resonator

Um zu prüfen, ob die Cr-Atome invertiert vorliegen, ob also der obere Zustand stärker besetzt ist als der untere, läßt man sie im Resonator mit einem passiven Element, einem Absorber, konkurrieren. Ändert sich die Laseremission mit und ohne Cr im Resonator nicht, so absorbiert das Atom und es liegt keine Inversion vor. Zunächst hat das Element, hier ein Interferenzfilter, die Wirkung, die Emission des Lasers in seine aktive Bandbreite zu zwingen. Durch Verkippen des Filters kann sie durchgestimmt werden. In den Außenbereich der Flanken der Transmission, dem Bereich der zusätzlich zur aktiven noch in die passive Bandbreite gehört, wird Licht noch durchgelassen, Lasertätigkeit findet jedoch keine statt.

Das Filter wird so justiert, daß die Cr-Linie in der passiven, aber nicht mehr in der aktiven Bandbreite des Filters liegt.

In Abbildung 68 ist zu sehen, daß trotz der Absorption des Filters Lasertätigkeit auf der Cr-Linie stattfindet.

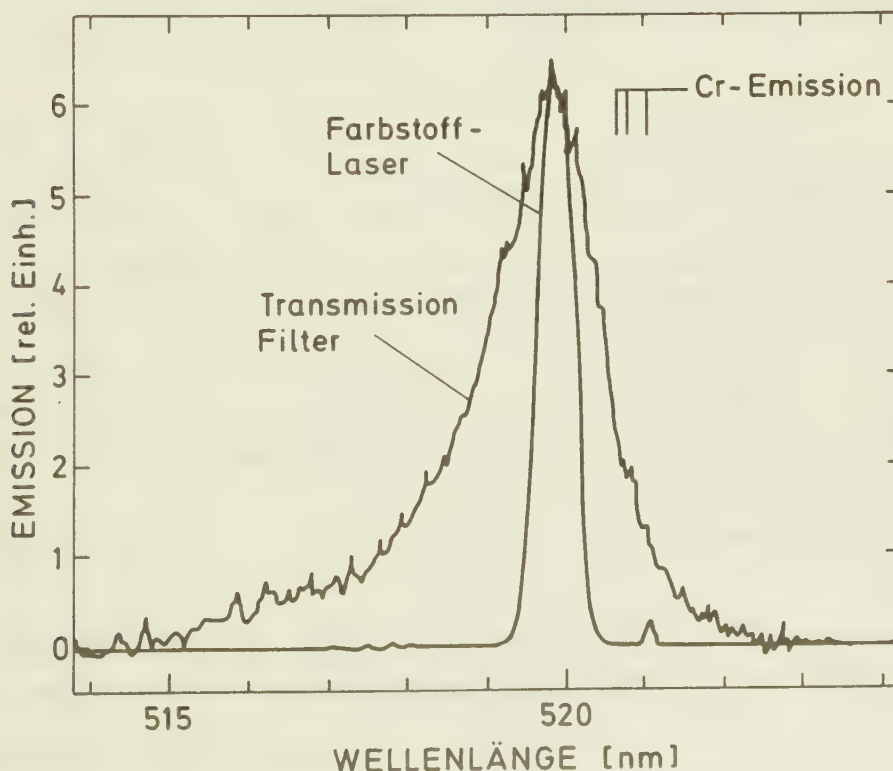


Abb. 68: Interferenzfilter und Chromemission im Resonator des Farbstofflasers. Trotz Absorption findet auch auf der Cr-Linie Lasertätigkeit statt.

V.2. Diskussion:

Das Erscheinen von Bruchstücken nach Beschuß von Molekülen in der Gasphase mit einem Laser bei hoher Intensität ist ein bekanntes Phänomen /63 - 70/. Es beruht auf der Überschußenergie, die dem Molekül durch die Absorption von oft mehreren Photonen zugeführt wird. Ist sie hoch genug, so kann die Schwelle zur Dissoziation überwunden werden. Mit zunehmender Intensität oder Energiefluß werden Prozesse mit größerem Energiebedarf wahrscheinlicher und konkurrieren untereinander.

Das passiert auch im Fall von CrO_2Cl_2 : Die breite Lumineszenz, die einem mehratomigen Molekül zuzuordnen ist, durchläuft als erstes ein Maximum mit dem Laserenergiefluß. Dann folgt CrO und Cr entsprechend einem zunehmenden Energiebedarf.

Für CrO_2Cl_2 reicht jedoch die pro Molekül absorbierte Energie nicht aus, um angeregte Bruchstücke CrO bzw. Cr zu erzeugen. Aus der Druckabhängigkeit erkennt man, daß Stöße nötig sind, um die Dissoziation in leuchtendes CrO und Cr zu ermöglichen: Das Signal von CrO bzw. Cr ist mindestens proportional zur zweiten Potenz des Druckes oder

$$\text{Signal} \sim [\text{A}^*] [\text{B}^*]$$

mit angeregten Teilchen A^* , B^* /72 - 74/

Die Frequenz für Zweierstöße ist gegeben durch

$$S = \sigma \cdot c \cdot (N/V) \text{ 1/s}$$

$$S = 7,6 \cdot 10^9 \text{ 1/bar s}$$

$$\text{mit } p = 1000 \text{ } \mu\text{bar}$$

$$S = 7,6 \text{ Stöße}/\mu\text{sec}$$

Es finden 7,6 Stöße pro Teilchen in einer Mikrosekunde bei einem Druck von 1000 μbar statt. Dabei wird angenommen, daß alle Teilchen angeregt sind.

Weiteren Aufschluß über die Kinetik liefert die Zeitabhängigkeit.

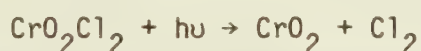
Da Chrom mit einer Lebensdauer von einigen Nanosekunden zerfällt, der gemessene Zerfall aber um Größenordnungen langsamer verläuft, ist er nicht durch die Lebensdauer von Chrom bestimmt, sondern durch die

Kinetik seiner Bildung. Die Verschiebung des Maximums des zeitabhängigen Leuchtsignals zu $t = 100$ nsec spricht auch dafür. Falls Umlagerungsprozesse im Einzelmolekül dafür verantwortlich wären, müßten sie charakteristisch in Zeiträumen kleiner einer Nanosekunde auftreten. Eine derart lange Verzögerung von 100 nsec ist nur durch Wechselwirkung der Moleküle untereinander möglich.

Die Entstehung und der Zerfall sind damit durch die Kinetik bestimmt. Entscheidend sind dabei Stöße unter angeregten Bruchstücken. Sie finden nicht notwendig während des Laserpulses statt, da sonst das Maximum bereits nach seinem Ende bei 20 nsec erreicht sein müßte.

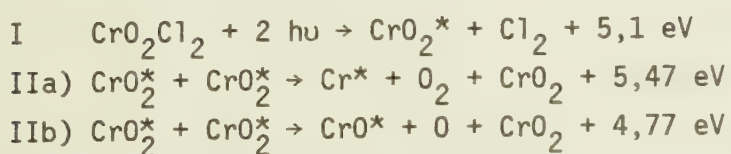
Um die möglichen Dissoziationskanäle aufzuzeigen, soll hier aufgrund der Daten in /75, 76/ ein Reaktionsschema aufgestellt werden (Abbildung 69). Daraus erkennt man, daß zwei Photonen des KrF-Lasers noch nicht genügend Energie liefern, um angeregtes CrO oder Cr zu erzeugen. Das bestärkt wiederum die Notwendigkeit von Stößen. Es werden in erster Linie CrO_2 und CrCl_2 auftreten.

Aus /77/ ist bekannt, daß bereits bei Tageslicht die Reaktion



stattfindet. Darum wird erwartet, daß vor allem CrO_2 entsteht. Es konnte bereits als Fragment nachgewiesen werden /78/. Durch die Absorption von zwei Photonen in CrO_2Cl_2 steht so viel Energie nach der Dissoziation zur Verfügung, daß das Molekül CrO_2 angeregt vorliegt: CrO_2^* . Durch Stöße mit anderen angeregten CrO_2 -Molekülen wird eine Reaktion und damit eine Erzeugung von leuchtendem CrO bzw. Cr möglich.

Erzeugung:



Für die Berechnung der Überschußenergie wird eine Absorption von zwei Photonen des KrF-Lasers angenommen. Die Prozesse I und II sind die für die Umlagerung wahrscheinlichsten Prozesse. Stöße mit dem angeregten

Muttermolekül finden nicht statt, da das Molekül sofort dissoziiert. Die sonst möglichen Reaktionen der Bruchstücke CrOCl_2 , CrO_2Cl , CrCl_2 usw. mit CrO_2^* führen teilweise zu Verlustprozessen. Sie sind bei der hohen Konzentration nach dem Laserpuls am größten und bewirken die zeitliche Verzögerung der Cr- und CrO-Emission.

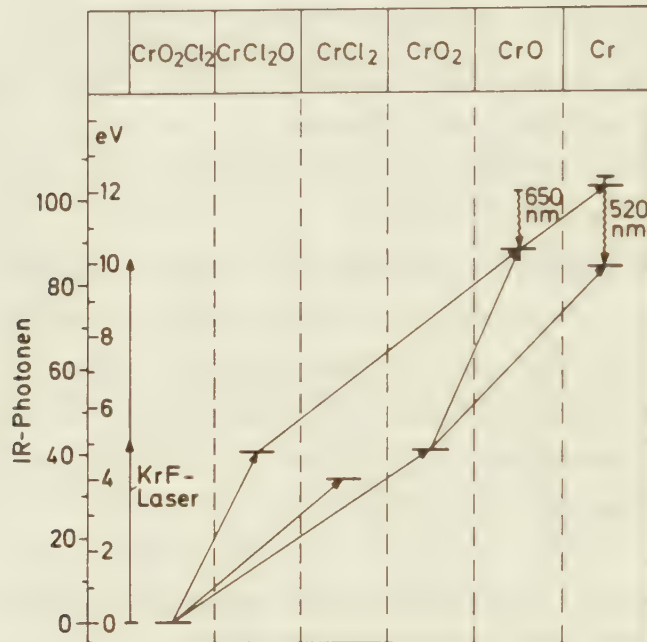


Abb. 69: Schema der Dissoziationsenergien für einige Fragmente von CrO_2Cl_2 .

Besitzen die stoßenden Bruchstücke genügend Überschußenergie, tritt auch aufgrund ihrer Elektronenaffinitäten Ionisation der Chromatome auf.

Die Erzeugung der Cr-Atome und CrO-Moleküle beruht also auf einer chemischen Reaktion zwischen angeregten Fragmenten, die durch Bestrahlung des Muttermoleküls CrO_2Cl_2 mit einem UV- oder IR-Laser entstehen.

Inversion der Chromatome:

Die Messung der Emission der Chromatome im Resonator eines Farbstofflasers sollen Aufschluß über die Besetzung der Zustände geben. In diesem Zusammenhang gibt es noch keine geschlossene Theorie über den Verlauf, die Form und die Veränderung des Spektrums des Farbstofflasers

bei Zugabe von Atomen in Abhängigkeit von ihrer Besetzung /79-85/. Deshalb wird das Vorliegen von Absorption bzw. Verstärkung anhand von bekannten Meßergebnissen diskutiert. Die Abhängigkeit der Emission von der Pumpleistung des Lasers wurde von Brink et al /86/ untersucht. In Abbildung 70 ist der qualitative Verlauf zu sehen.

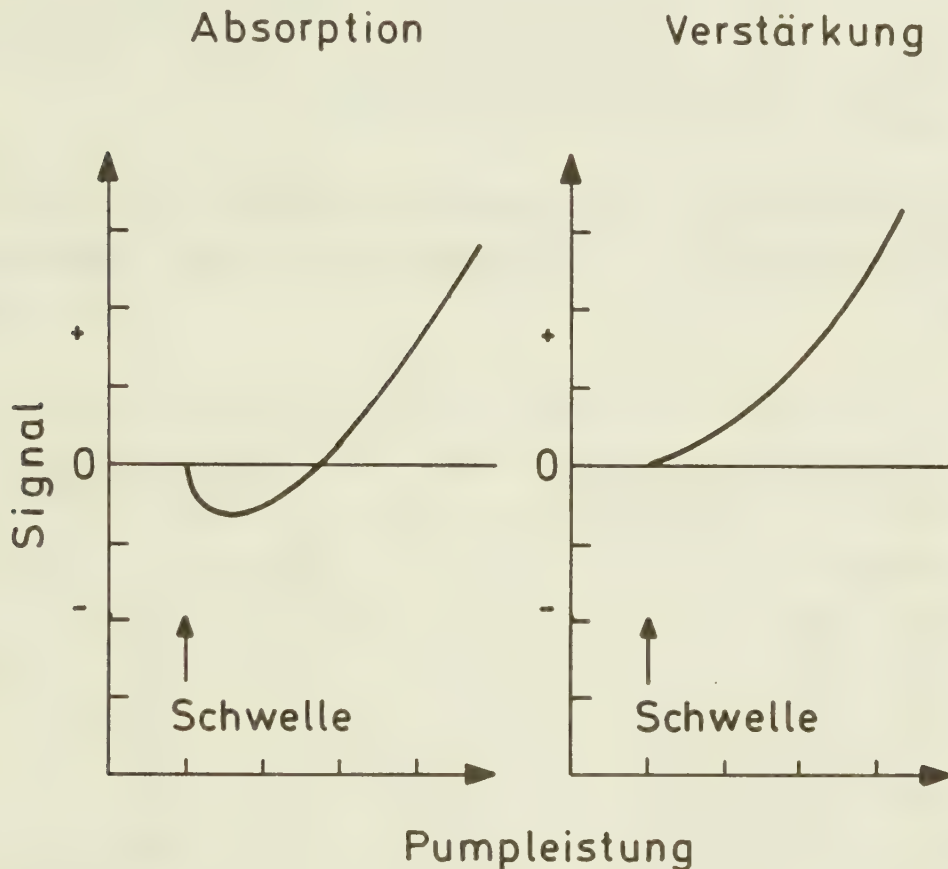


Abb. 70: Qualitative Abhängigkeit der Emission von Atomen im Resonator von der Pumpleistung des Farbstofflasers für Absorption und Verstärkung

Wenn die Atome auf dem beobachteten Übergang absorbieren, wird der Farbstofflaser in seiner Emission an dieser Stelle behindert, da durch das reduzierte spontante Leuchten ein Aufbau der Inversion erschwert wird. Die Zunahme des Signals mit der Pumpleistung im Farbstofflaser beruht möglicherweise auf dem Effekt der Selbstfokussierung im Resonator. Dabei kondensiert die Emission quasi in die Atomlinie. Sie wird dabei nicht verschoben und sättigt für große Intensitäten.

Bei Vorliegen von Inversion wird generell eine Zunahme der Emission auf der Linie erwartet. Die Atome tragen zusätzlich zur Verstärkung bei. Daraus geht hervor, daß eine Zunahme der Linienemission noch kein Beweis für die Inversion der beobachteten Zustände ist. Wirklich unterscheidbar sind Absorption und Verstärkung nur nahe der Schwelle des Lasers. Erst hier wird mit der Abnahme der Emission im Falle der Absorption gerechnet.

Bei der beobachteten Cr-Linie tritt immer, auch an der Schwelle der Lasertätigkeit, eine Zunahme des Signals auf, so daß ein Hinweis auf die Verstärkung durch die angeregten Cr-Atome gegeben ist.

Auch die Abhängigkeit von der Atomdichte im Resonator ist nicht selbstverständlich. Kumor et al /87/ zeigten das in einem Experiment (Abbildung 71).

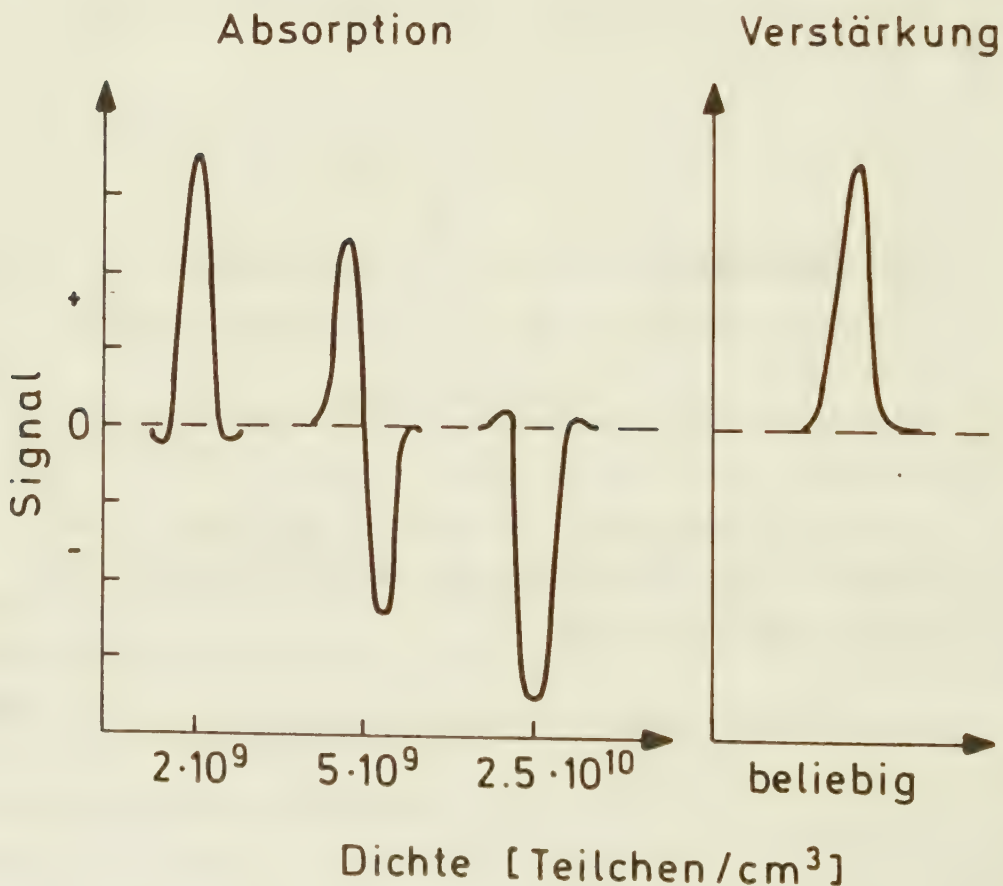


Abb. 71: Qualitative Abhängigkeit der Linienform von der Dichte der Atome im Resonator des Farbstofflasers.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse je nach Dichte der Atome im Resonator gibt es derzeit nicht. Hier ist wichtig, daß für Absorption und Verstärkung gleiche Linienformen auftreten können. Klärung der Besetzung der Zustände liefert eine dichteabhängige Messung. Im Fall der Cr-Linie beobachtet man eine Abnahme der Emission mit abnehmender Dichte der Atome, also ein Verhalten, das genau umgekehrt zu der Messung von Kumor für Absorption verläuft. Bei geringer Dichte zeigt sich sogar eine Abnahme der Laseremission. Das erwartet man für Absorption erst bei hohen Dichten. Damit ist nachgewiesen, daß die Dichten bei der Messung in dieser Arbeit größer sind als die im Bereich der Veränderung der Linienform bei der Absorption. Eine Zunahme des Signals steht eindeutig für Verstärkung. Die Abnahme der Emission zu späten Zeiten demonstriert den Abbau der Inversion der Cr-Atome und in der Folge eine Absorption auf der Linie.

Um zu unterscheiden, ob ein Atom absorbiert oder verstärkt, gibt es die Möglichkeit, die Emission mit einem absorbierenden Element konkurrieren zu lassen. Wenn die Atome ebenfalls absorbieren, ist keine Veränderung zu erwarten. Die Absorption wird nur in einem Bereich erhöht, in dem bereits Absorption durch das Filter vorliegt. Falls jedoch die Zustände im Chrom invertiert sind, so versucht das Atom die Lasertätigkeit durch Veränderung des Photonenrauschens, aus dem sich der Farbstofflaser entwickelt, auf seine Linie zu bringen, wohingegen das Filter die Emission in sein Transmissionsmaximum zieht. Dieses Gegeneinander äußert sich wie bei Abbildung 68 zu sehen, in einer zusätzlichen Laseremission auf der Cr-Linie. Es liegt eine Veränderung des Spektrums und damit Verstärkung vor.

Auch das ist ein Beweis, daß Chrom in invertierten Zuständen erzeugt wird, dh. der obere Zustand 7S_3 ist stärker besetzt als die unteren $^7P_{2/3/4}$.

A Anhang

A1 Linsenfehler bei der Fokussierung von Laserstrahlen

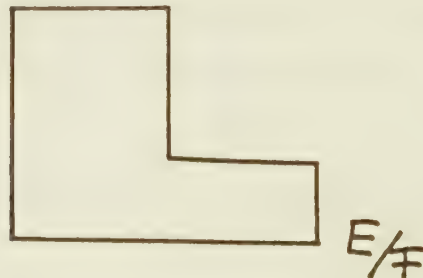
In diesem Abschnitt wird die Wirkung von Linsenfehlern bei der Fokussierung von Laserstrahlung und ihre Auswirkung auf die Messung der Energieflußabhängigkeit der Lumineszenzprozesse betrachtet. Aus dieser Kenntnis heraus kann dann umgekehrt aus der Veränderung des Meßsignals die Güte einer Linse bestimmt werden.

Aus dem Hauptteil ist bekannt, daß ein fokussiertes Laserbündel in OsO_4 und CrO_2Cl_2 eine sichtbare Leuchtspur erzeugt. In der Regel sind dafür Mehrphotonenprozesse nötig. Das hat zur Folge, daß die Leuchtstärke des Moleküls mit einer entsprechend hohen Potenz des Laserenergieflusses verläuft. Das bewirkt, daß jede Inhomogenität des fokussierten Laserstrahls über dem Querschnitt und entsprechend des Laserenergieflusses eine Veränderung der Lumineszenz gegenüber dem ungestörten, homogenen Fall verursacht.

Als Beispiel sei ein Prozeß zweiter Ordnung im Energiefluß $\phi = E/F$ angenommen mit der Leuchtstärke L

$$L_1 = \alpha \cdot (E/F)^2 \text{ ungestörtes Leuchten}$$

$$L_2 = \alpha \cdot [(3E/4)/(F/2))^2 + ((E/4)/(F/2))^2] \text{ gestörtes Leuchten mit gleicher Energie } E \text{ und halber Fläche}$$



$$\begin{aligned}
 L_2 &= \alpha \cdot \left[\frac{9}{4}E^2 + \frac{1}{4}E^2 \right] \cdot \frac{1}{F^2} = \\
 &= \alpha \cdot \left(\frac{E}{F} \right)^2 \cdot \frac{10}{4} \\
 \Rightarrow L_2 &> L_1
 \end{aligned}$$

Im gestörten Fall ist die Lumineszenz größer.

Wird der Laser mit einer idealen Linse fokussiert, werden keine Veränderungen erwartet, die homogene Ausleuchtung der Fläche durch die Linse nicht beeinflusst. Betrachtet man jedoch reale, sphärische Linsen, werden achsenferne Strahlen stärker gebrochen als achsennahe. Man nennt das sphärische Aberration (Abbildung A1). Aus diesem Grund verzerrt sich das Fokusvolumen zu einer hornförmigen Kaustikfläche. Kaustiken können durch differentialgeometrische Methoden und mit Hilfe der Katastrophentheorie allgemein angegeben werden. Da die Kaustiken der geometrische Ort hoher Lichtintensität sind, finden dort nichtlineare Anregungsprozesse statt. Die Störung des Laserprofils führt zu einem veränderten Lumineszenzsignal.

Für die Messung der Energieflußabhängigkeit ist es wichtig, inwieweit Linsenfehler, speziell hier die Kaustik, das Ergebnis verfälschen und zum Beispiel die Prozeßordnung verändern. Um das zu testen, werden mit einer Blende verschieden breit äußere Bereiche einer Linse abgedeckt, dadurch das Öffnungsverhältnis verkleinert und die Linsenqualität verbessert. Für verschiedene Blendendurchmesser wird die Lumineszenz in der Anordnung der Energieflußabhängigkeit aufgenommen. Die daraus bestimmten Kurvenverläufe sind in Abbildung A2 erkennbar. Bei großem Öffnungsverhältnis weicht die Ordnung deutlich ab. Sie ist zunächst

größer und dann kleiner als die tatsächliche. Die Kaustik verändert also die gemessene Prozeßordnung. Betrachtet man direkt das Meßsignal, so ist zusätzlich eine Asymmetrie der Lumineszenz bezüglich des Fokus bei einer schlechten Linsenqualität zu erkennen. Der Grund wird durch Betrachten der Abbildung A1 sofort deutlich. Bei der gegebenen Geometrie gibt es Kaustiken, also Gebiete hohen Energieflusses, nur vor dem Fokus. Eine ideale Linse dagegen vereinigt alle Strahlen in einem Punkt. Dies ist ein Inversionszentrum des Strahlenverlaufs und bedingt ein entsprechend symmetrisches Lumineszenzmuster. Der Grad der Intensitätssymmetrie kann deshalb als Maß für die Linsenqualität herangezogen werden. Bei Einsatz der Kaustik ändert sich also die gemessene Prozeßordnung. Gleichzeitig tritt eine Asymmetrie des Lumineszenzsignals bezüglich des Fokus auf. Dies kann jetzt umgekehrt zur Bestimmung der Linsenqualität benützt werden (Abbildung A3).

Der wesentliche Vorteil dieser Methode liegt in der Reduktion der zweidimensionalen Kaustik ins Eindimensionale. Darüber hinaus entsteht durch die Eigenschaft der Moleküle, bei hohen Laserenergieflüssen in Sättigung zu gehen, an dem Ort ein Leuchtminimum, an dem die mittlere Anregungsdichte am höchsten ist. An dieser Stelle liegt der kleinste, effektive Zerstreuungskreis, dh. eine Abbildung aus dem Unendlichen wäre an dieser Stelle am schärfsten. Die Bestimmung der Linsengüte beschränkt sich also auf die Messung des Intensitätsverhältnisses vor und hinter dem Fokus. Durch das beschriebene Meßverfahren ist es also nicht nur möglich, Leuchtprozesse in Abhängigkeit vom Energiefluß zu bestimmen, sondern bei bekanntem Prozeß umgekehrt die Güte der Linse zu untersuchen. Es beruht darauf, daß bestimmte Moleküle stufenweise durch Mehrphotonenabsorption zum Leuchten angeregt werden können. Wird ein aufgeweitetes, paralleles Laserbündel durch die zu prüfende Linse fokussiert, lassen sich aus der Verteilung der hervorgerufenen Lumineszenz entlang der Strahlachse Rückschlüsse auf die Linsenqualität ziehen. Insbesondere ist der kleinste Zerstreuungskreis durch ein Lumineszenzminimum und sphärische Aberration durch unterschiedliche Maxima zu beiden Seiten gekennzeichnet. Ist der Verlauf der Lumineszenz symmetrisch zum Fokus, so werden keine Fehler bei der Festlegung der Ordnung des Prozesses gemacht.

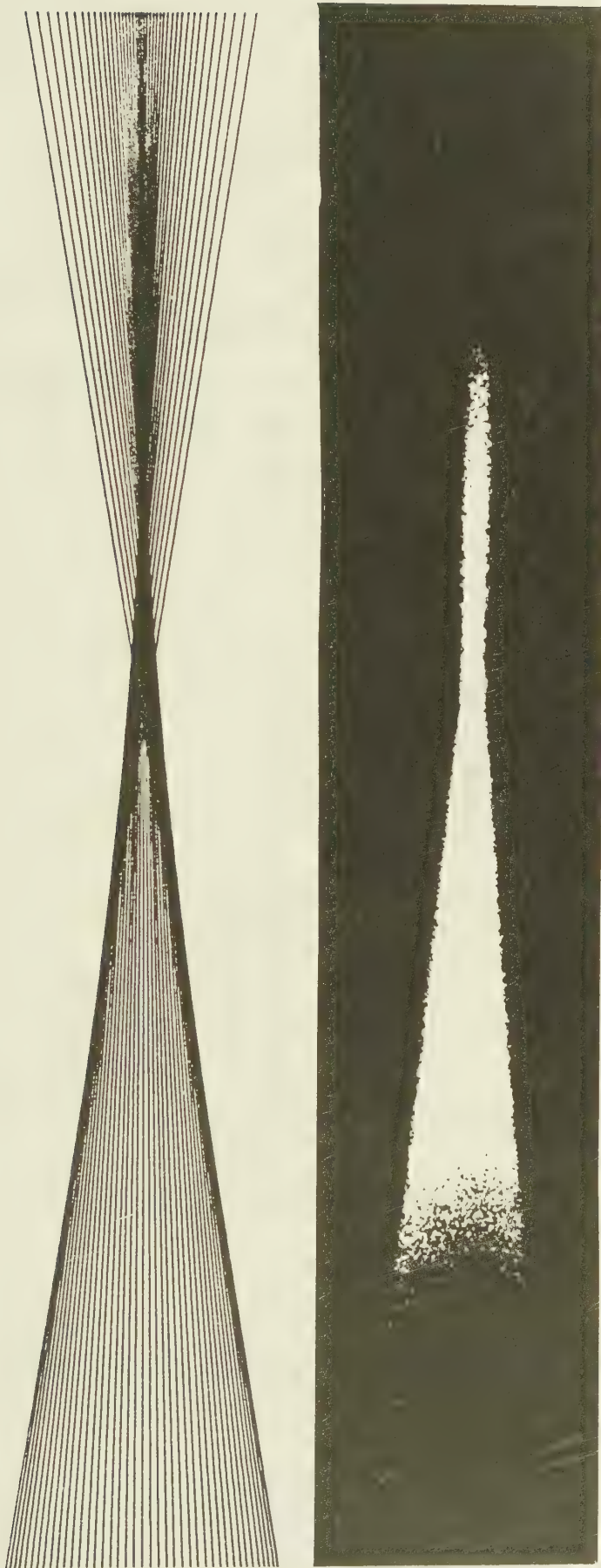


Abb.: A1

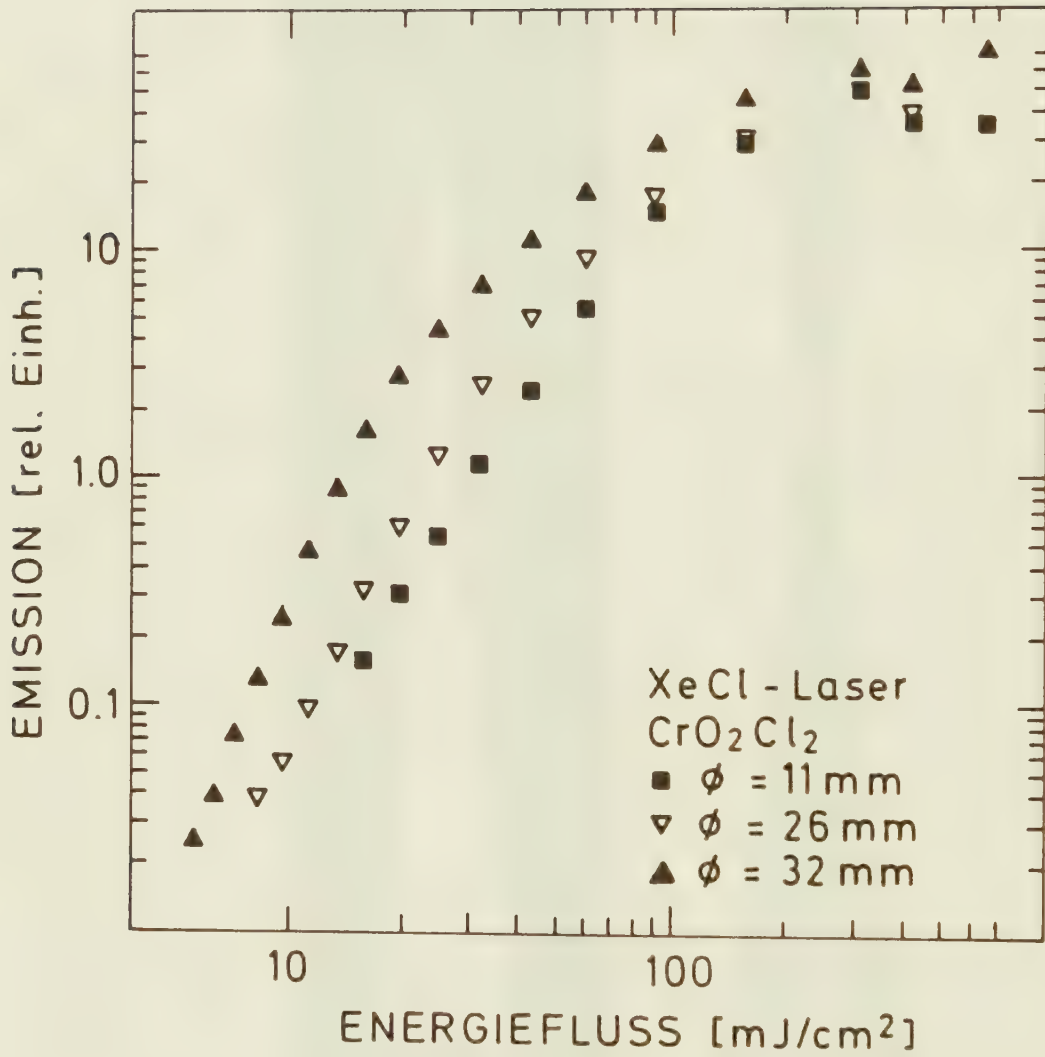


Abb.: A2

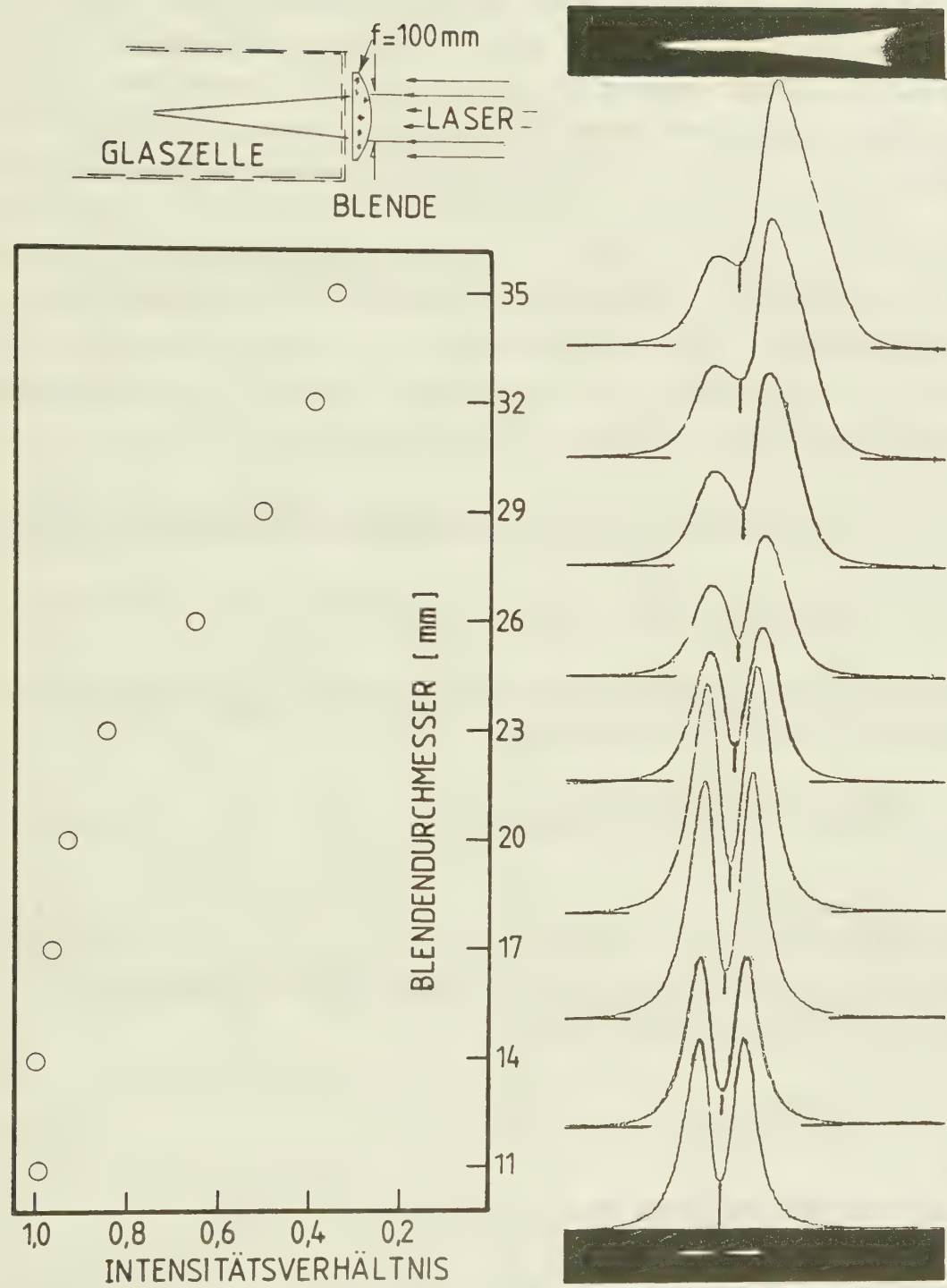


Abb.: A3

A2 Analyse der Flugzeitmessungen

Durch die große Lebensdauer der leuchtenden Teilchen nach IR-Vielphotonen- oder UV-Anregung kann man ihre Bewegung über einen langen Zeitraum beobachten. Man stößt dabei in Bereiche vor, die Veränderungen aufgrund der Geschwindigkeit der Teilchen erfaßbar machen und damit eine neuartige Messung ihrer Geschwindigkeit ermöglichen: Verschiedene Verteilungen von leuchtenden Teilchen entwickeln sich in Raum und Zeit von einer durch einen schmalen Laserstrahl entlang der Achse einer mit Gas gefüllten zylindrischen Zelle erzeugten Anfangsverteilung. Aufgrund ihrer Veränderungen können Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Teilchen gezogen werden. Die Effekte, auf die hier eingegangen wird, sind die freie Bewegung der leuchtenden Teilchen, der strahlende Zerfall und die Wirkung von Stößen mit Gasmolekülen und der Wand.

II. Freie Bewegung, kein stoß- oder strahlungsbedingtes Quenchen.

II.1. Zweidimensionale radiale Verteilung

Mit einer Zylindersymmetrie um die Strahlachse (z) wird die zeitliche Entwicklung einer Anfangsverteilung

$$f(r, t=0, v) = (1/2\pi r) \cdot \delta(r) \quad (2.1.1)$$

mit einem gegebenen Wert v der nach allen Richtungen isotrop verteilten Teilchengeschwindigkeit. Teilchen, die sich eine Zeit t in Richtung des Winkелеlements $\sin\theta \, d\theta \, d\phi$ bewegen, tragen zum Flächenelement $r \, dr \, d\phi$ bei, wobei θ (Abbildung B1) durch

$$r = v \cdot t \cdot \sin\theta \quad \text{mit } r < v \cdot t \quad (2.1.2)$$

gegeben ist. Die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit ergibt

$$f(r, t, v) r \, dr \, d\phi = |\sin\theta \, d\theta| \, d\phi \cdot \frac{1}{4\pi} \quad (2.1.3)$$

Man kann θ durch

$$\begin{aligned} \sin\theta \, d\theta &= -d\cos\theta = -d\left[1 - \left(\frac{r}{v \cdot t}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ &= r \, dr / [v \cdot t (v^2 t^2 - r^2)^{\frac{1}{2}}] \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

ausdrücken und erhält

$$f(r, t, v) = 1/[2\pi v t (v^2 t^2 - r^2)^{\frac{1}{2}}] \quad r < vt$$

$$= 0 \quad r > vt \quad (2.1.5)$$

Der Faktor 2 kommt von den zwei Winkeln θ und $\pi - \theta$, die zum gleichen r führen. Damit ist f durch

$$2\pi \int_0^{\infty} r dr \cdot f(r, t, v) = -(v^2 t^2 - r^2)^{\frac{1}{2}} / vt \Big|_0^{vt} = 1 \quad (2.1.6)$$

normiert und

$$\lim_{t \rightarrow 0} 2\pi r \cdot f(r, t, v) = \delta(r) \quad (2.1.7)$$

Die zeitintegrierte Verteilung ist

$$f(r, v) = \int_{r_0}^{\infty} dt / [2\pi v t (v^2 t^2 - r^2)^{\frac{1}{2}}] = 1/4rv \quad (2.1.8)$$

Der Bruchteil der Teilchen, die die Wand (entsprechend Radius r_0) noch nicht erreicht haben, ist zur Zeit t

$$F(r_0, t, v) = 2\pi \int_0^{r_0} r dr f(r, t, v) = \begin{cases} 1 & ; vt < r_0 \\ 1 - (v^2 t^2 - r_0^2)^{\frac{1}{2}} / vt & ; vt > r_0 \end{cases} \quad (2.1.9)$$

Nach einer Integration über die Zeit erhält man

$$F(r_0, v) = \pi/2 \cdot r_0/v \quad (2.1.10)$$

Die Verteilung (2.1.5) wird auch erhalten, wenn man die kugelsymmetrische 3-dimensionale Verteilung zugrunde legt

$$f(R, t, v) = (1/4\pi R^2) \cdot \delta(R - vt) \quad (2.1.11)$$

Durch Projektion in die r -Ebene ergibt sich

$$f(r, t, v) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz f(R, t, v) \quad ; R^2 = r^2 + z^2 \quad (2.1.12)$$

Unter der Annahme einer Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung mit einer Temperatur T

$$g(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.1.13)$$

mit $\int_0^{\infty} dv g(v) = 1$

ergibt sich eine mittlere Geschwindigkeitsverteilung $f(r, t, v)$, die mit $f(r, t, T)$ bezeichnet wird.

$$\begin{aligned} f(r, t, T) &= \int_0^{\infty} dv g(v) \cdot f(r, t, v) \\ &= \frac{2}{t} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v dv \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) / (v^2 t^2 - r^2)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT t^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mr^2}{2kT t^2}\right) \quad ; r < r_0 \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

Auch $f(r, t, T)$ ist auf 1 normiert und

$$\lim_{t \rightarrow 0} 2\pi r \cdot f(r, t, T) = \delta(r) \quad (2.1.15)$$

Das Zeitintegral von $f(r, t, T)$ ist verglichen mit (2.1.8)

$$f(r, T) = \left(\frac{\pi m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} / 2\pi r = (1/4r) \cdot \langle 1/v \rangle \quad ; r < r_0 \quad (2.1.16)$$

mit dem Mittelwert von $1/v$

$$\langle 1/v \rangle = \int_0^{\infty} dv g(v) / v = \left(\frac{2m}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1.17)$$

Für die Wahrscheinlichkeit, die Teilchen innerhalb der zylindrischen Zelle zu finden, ergibt sich

$$F(r_0, t, T) = 2\pi \int_0^{r_0} r dr f(r, t, T) = 1 - \exp\left(\frac{-m_0 r^2}{2kT t^2}\right) \quad (2.1.18)$$

und

$$\begin{aligned} F(r_0, T) &= 2\pi \int_0^{r_0} r dr F(r, T) = \\ &= \left(\frac{T \cdot m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot r_0 = \frac{T}{2} \cdot r_0 \cdot \langle 1/v \rangle \end{aligned} \quad (2.1.19)$$

Schließlich betrachten wir eine nichtlokalisierte Anfangsverteilung $f_0(r)$.

Dann ist

$$f(r, t, T) = \left(\frac{m}{2\pi kT t^2}\right) \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r' dr' d\phi \cdot f_0(r') \cdot \exp\left\{-\frac{m|\underline{r}-\underline{r}'|^2}{2kT t^2}\right\} \quad (2.1.20)$$

mit dem Winkel ϕ zwischen den Vektoren $\underline{r}$ und $\underline{r}'$ und

$$|\underline{r}-\underline{r}'|^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \phi \quad (2.1.21)$$

Nach Ausführung der Integration ergibt sich

$$\int_0^{2\pi} d\phi \exp(a \cdot \cos \phi) = 2\pi I_0(a) \quad (2.1.22)$$

in Abhängigkeit von der modifizierten Bessel Funktion nullter Ordnung I_0 .

Damit wird $f(r, t, T)$ durch das Integral dargestellt:

$$f(r, t, T) = \left(\frac{m}{kT t^2}\right) \exp\left(\frac{-mr^2}{2kT t^2}\right) \cdot \int_0^\infty r' dr' f_0(r') \exp\left(\frac{-mr'^2}{2kT t^2}\right) \cdot I_0\left(\frac{mrr'}{kT t^2}\right) \quad (2.1.23)$$

Die Zeitintegration wird unter Verwendung von (2.1.16) durchgeführt.

$$f(r, T) = \frac{1}{4} \langle 1/v \rangle \cdot \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} r' dr' d\phi f_0(r') / |r - r'|$$

Beispiele für spezielle Anfangsverteilungen $f_0(r)$ werden in II.3. diskutiert.

II.2. Eindimensionale Projektion und Integration über den Schlitz

Die Projektion einer zweidimensionalen Radialverteilung $f(r, \dots)$ definieren wir mit

$$\begin{aligned} p(x) &= 2 \int_0^{\sqrt{r_0^2 - x^2}} dy f\left[(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}, \dots\right], \quad |x| < r_0 \\ &= 2 \int_x^{r_0} r dr f(r, \dots) / (r^2 - x^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Für den Fall, daß die obere Grenze r_0 des Integrals von (2.2.1) unendlich wird, gibt es eine Form der Abel'schen Integralgleichung, die durch

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \cdot \int_r^{\infty} dx \cdot p'(x) / (x^2 - r^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.2)$$

umgekehrt werden kann.

Die Integration über den Schlitz einer Projektion wird definiert als

$$P(x, \dots) = 2 \cdot \int_0^x dx' p(x', \dots) \quad (2.2.3)$$

Offensichtlich ist

$$P(r_0, \dots) = 2\pi \int_0^{r_0} r dr f(r, \dots) = F(r_0, \dots) \quad (2.2.4)$$

Die Projektion der Verteilung $f(r, t, v)$ (2.1.5) ergibt

$$p(x, t, v) = \left(\frac{1}{\pi v t} \right) \cdot \arcsin \left[\left(\frac{r_L^2 - x^2}{v^2 t^2 - x^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad |x| < r_L \quad (2.2.5)$$

mit $r_< = \min(r_0, vt)$.

Das verkürzt sich für $r_0 > vt$ auf

$$p(x, t, 0) = \frac{1}{2} \sigma \cdot t \quad ; |x| < vt \quad (2.2.6)$$

und null sonst.

Das Zeitintegral ist

$$p(x, 0) = \frac{1}{2v} \cdot \ln \left\{ \left[(r_0^2 - x^2)^{\frac{1}{2}} + r_0 \right] / x \right\}$$

Bei Mitteilung über die Geschwindigkeit ergibt sich für $p(x, t, v)$

$$p(x, t, T) = \left(\frac{m}{\pi K T t^2} \right) \cdot \exp\left(\frac{-m x^2}{2 K T t^2} \right) \int_0^{\sqrt{r_0^2 - x^2}} dy \exp\left(\frac{-m y^2}{2 K T t^2} \right) \quad (2.2.8)$$

$$= \left(\frac{m}{2 \pi K T t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-m x^2}{2 K T t^2} \right) \cdot \Phi \left[\left(\frac{m}{2 K T t^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(r_0^2 - x^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Die zeitintegrierte Projektion $p(x, t)$ erhält man von (2.1.8)

$$p(x, T) = \frac{1}{2} \langle 1/\sigma \rangle \ln \left\{ \left[(r_0^2 - x^2)^{\frac{1}{2}} + r_0 \right] / x \right\} \quad (2.2.9)$$

Die Integration von (2.2.9) und ähnlich von (2.2.7) ergibt

$$P(x, T) = \langle 1/\sigma \rangle \cdot x \cdot \ln \left\{ \left[(r_0^2 - x^2)^{\frac{1}{2}} + r_0 \right] / x \right\} + r_0 \langle 1/\sigma \rangle \arcsin\left(\frac{x}{r_0} \right) \quad (2.2.10)$$

Beispiele für spezielle Anfangsverteilungen $f_0(r)$ werden in Abschnitt II.3 diskutiert.

II.3. Spezielle Anfangsverteilungen

a) Gauß'sche Verteilung f_0

Es sei

$$f_0(r) = \left(1/\pi \sigma_0^2 \right) \cdot \exp(-r^2/\sigma_0^2) \quad (2.3.1)$$

Dann ist

$$f(r, t, T) = \left(\frac{m}{\pi \sigma_0^2 K T t^2} \right) \cdot \exp \left(\frac{-m r^2}{2 K T t^2} \right) \cdot \int_0^\infty r' dr' I_0 \left(\frac{m r r'}{K T t^2} \right) \cdot \exp \left[- \left(\frac{1}{\sigma_0^2} + \frac{m}{2 K T t^2} \right) r'^2 \right] \quad (2.3.2)$$

Die Integration über r' kann bis nach Unendlich ausgeweitet werden, wenn die Anfangsverteilung auf die Umgebung der Achse begrenzt ist, was im Normalfall zutrifft. Mit dem Integral

$$\int_0^\infty r dr \exp(-p^2 r^2) \cdot I_0(qr) = \left(\frac{1}{2p^2} \right) \exp(q^2/4p^2) \quad (2.3.3)$$

und $q = \frac{m r}{K T t^2}$; $\frac{1}{p^2} = 2 K T t^2 \sigma_0^2 / [m(\sigma_0^2 + 2 K T t^2/m)] =$

$$= 2 K T t^2 \sigma_0^2 / m \sigma^2 ; \quad (2.3.4)$$

und $\sigma^2 = \sigma_0^2 + 2 K T t^2 / m ; \quad (2.3.5)$

erhält man

$$f(r, t, T) = (1/\pi \sigma^2) \cdot \exp(-r^2/\sigma^2) \quad (2.3.6)$$

Die Zeitintegration ergibt (z.B. mit der Substitution $\cos u = \sigma_0/\sigma$)

$$f(r, T) = \left(\frac{m}{8 K T \sigma_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left(-\frac{r^2}{2 \sigma_0^2} \right) \cdot I_0(r^2/2 \sigma_0^2) \quad (2.3.7)$$

$$= \left(T^{\frac{1}{2}} / 4 \sigma_0 \right) \langle 1/\sigma \rangle \cdot \exp \left(-\frac{r^2}{2 \sigma_0^2} \right) \cdot I_0(r^2/2 \sigma_0^2)$$

Für den Grenzwert $\sigma_0 \rightarrow 0$ wird das Ergebnis (2.1.16) unter Benützung der asymptotischen Darstellung $I_0(x) \sim \exp(x)/(2\pi x)^{1/2}$ für große x wieder erhalten.

Solange die Teilchen die Wand nur unmerklich erreichen, wird die Projektion von (2.3.6) zu

$$p(x, t, T) = (1/\pi^{\frac{1}{2}} \sigma) \cdot \exp(-x^2/\sigma^2)$$

Auf diese Art und Weise bleiben die zwei- wie die eindimensionalen Verteilungen gaußförmig, wobei die Breite mit der Zeit wie in (2.3.5) beschrieben, zunimmt.

Für die Amplitude $A(t) = p(x=0, t, T)$ erhält man

$$\left[A(0)/A(t) \right]^2 = \sigma_0^2 / \sigma^2 = 1 + (2kT/m\sigma_0^2)t^2 \quad (2.3.9)$$

Zu späteren Zeiten geht ein Bruchteil der leuchtenden Teilchen durch Stöße mit der Wand verloren.

In diesem Fall wird (2.3.8) durch den allgemeineren Ausdruck ersetzt:

$$\begin{aligned} p(x, t, T) &= (2/\pi\sigma^2) \cdot \exp(-x^2/\sigma^2) \cdot \int_0^{\sqrt{\tau_0^2 - x^2}} dy \exp(-y^2/\sigma^2) \\ &= (1/\pi^{1/2}\sigma) \cdot \exp(-x^2/\sigma^2) \cdot \phi[(\tau_0^2 - x^2)^{1/2}/\sigma] \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

b) Konstantes f_0

Ergebnisse mit dem Computer sind in Abbildung B2 für folgende Anfangsverteilung zu sehen.

$$\begin{aligned} f_0(r) &= 1/(\pi\sigma_0^2) & ; r < \sigma_0 \\ &= 0 & ; r > \sigma_0 \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Zu Zeiten, für die $2kTt^2/m \gg \sigma_0^2$ gilt, wird der Effekt der speziellen Anfangsverteilung unwichtig und (2.3.5) ist weiterhin eine gute Näherung.

c) Allgemeines f_0

Für eine beliebige Anfangsverteilung f_0 , die für r größer als ein Wert r_m verschwindet, kann man die Integration von (2.1.23) mit der Fourier-Bessel Reihe durchführen

$$f_0(r) = \sum_{s=1}^{\infty} A_s J_0(x_s r) \quad (2.3.12)$$

mit den positiven Nullstellen $x_1, x_2, \dots$ der Besselfunktion J_0 und den Koeffizienten

$$A_s = [2/J_0'^2(x_s)] \cdot \int_0^{r_m} r dr f_0(r) J_0(x_s r/r_m) \quad (2.3.13)$$

Bei der weiteren Berechnung wird das Integral benützt

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} r dr \exp(-ar^2) \cdot I_0(br) \cdot J_0(x_s r) = \\ = (1/2a \cdot \exp[(b^2 - x_s^2)/4a] \cdot J_0(bx_s/2a) \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

Dadurch erhält man (2.1.23) in der Form

$$f(r, t, T) = \sum_{s=1}^{\infty} A_s \cdot \exp(-x_s^2 KT^2/2m) J_0(x_s r) \quad (2.3.15)$$

Durch Darstellung von f_0 mit dem Fourier-Bessel Integral

$$f_0(r) = \int_0^{\infty} u du f_0(u) J_0(ur) \quad (2.3.16)$$

mit

$$f_0(u) = \int_0^{\infty} r dr f_0(r) J_0(ur) \quad (2.3.17)$$

bekommt man

$$f_0(r, t, T) = \int_0^{\infty} u du f_0(u) \exp(-u^2 KT^2/2m) J_0(ur) \quad (2.3.18)$$

Entweder durch (2.3.15) oder (2.3.18) wird eine formale Separierung von zeitlichen und radialen Abhängigkeiten erreicht.

Deshalb kann die Zeitintegration dargestellt werden durch

$$f(r, T) = \pi/2 \langle 1/v \rangle \int_0^{\infty} du f_0(u) J_0(ur) \quad (2.3.19)$$

Als Beispiel nehmen wir die Gauß'sche Anfangsverteilung (2.3.1) und erhalten

$$f_0(u) = (1/2\pi) \cdot \exp(-u^2 \sigma_0^2/4) \quad (2.3.20)$$

Mit (2.3.5) und (2.3.18) ergibt das Integral

$$f(r, t, T) = \int_0^{\infty} u du f_0(u) \exp(u^2 \sigma_0^2/4) J_0(ur) \quad (2.3.21)$$

wiederum (2.3.6)

Es kann gezeigt werden, daß das Ergebnis der Zeitintegration vom Integral (2.3.19)

$$f(\tau T) = \frac{1}{4} \langle 1/\sigma \rangle \int_0^{\infty} du \exp(-u^2 \tau^2 / 4) f(u \tau) \quad (2.3.22)$$

mit (2.3.7) übereinstimmt.

III. Quenchen durch Stöße und strahlendem Zerfall

III.1. Stoßrate und Lebensdauer

Es wird angenommen, daß die leuchtenden Teilchen durch den ersten Stoß mit dem Hauptteil des Gases der Temperatur T_g und der Dichte N gequencht werden. Wenn ein leuchtendes Teilchen sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, ist die mittlere relative Stoßgeschwindigkeit v' :

$$v' = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k T_g} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v_g^2 dv_g \sin \theta d\theta |\underline{v} - \underline{v}_g| \exp\left(-\frac{m v_g^2}{2k T_g}\right) \quad (3.1.1)$$

mit dem Winkel θ zwischen $\underline{v}$ und $\underline{v}_g$ und

$$|\underline{v} - \underline{v}_g|^2 = v^2 + v_g^2 - 2v v_g \cos \theta \quad (3.1.2)$$

Weiterhin mit der Fehlerfunktion ϕ

$$v' = \left(\frac{2k T_g}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{m v^2}{2k T_g}\right) + \left(v + \frac{k T_g}{m v} \right) \cdot \phi \left[\left(\frac{m}{2k T_g} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot v \right] \quad (3.1.3)$$

Die Abhängigkeit v' von v ist in Abbildung B3 dargestellt.

Für einen konstanten Wirkungsquerschnitt σ für Quenchen wird die stoßabhängige Quenchrage

$k(v)$ zu

$$k(v) = N \cdot \sigma \cdot v' \quad (3.1.4)$$

Durch Mittelung über die anfängliche Geschwindigkeitsverteilung der leuchtenden Teilchen erhalten wir

$$K(T) = N \cdot \sigma \left(\frac{8k T'}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.5)$$

mit der reduzierten Masse $\mu = m/2$ und dem arithmetischen Mittel der beiden beteiligten Temperaturen $T' = (T + T_g)/2$.

In einigen der folgenden Gleichungen betrachten wir eine strahlende Rate γ , unser Hauptinteresse wird jedoch der Situation gelten, daß der strahlende Zerfall bei weitem langsamer sein wird als der durch Stöße oder durch die Wand.

III.2. Verteilungen

Die dreidimensionale Verteilung für sich anfänglich bei $R = 0$ befindlichen Teilchen mit isotrop ausgerichteter Geschwindigkeitsverteilung lautet

$$f(R, t, v) = (1/4\pi R^2) \cdot \delta(R - vt) \cdot \exp\{-[k(v) + \gamma]t\} \quad (3.2.1)$$

Aus dieser Verteilung erhalten wir durch

a) Mittelung über die Geschwindigkeit

$$f(R, t, T) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\{-[k(R/t) + \gamma]t + (mR^2/2kTt^2)\} \quad (3.2.2)$$

b) Integration über die Zeit

$$f(R, v) = (1/4\pi R^2) \cdot v^{-1} \cdot \exp - [k(v) + \gamma] \cdot R/v \quad (3.2.3)$$

c) Zeitintegration und Geschwindigkeitsmittelung

$$f(R, T) = (1/4\pi R^2) \cdot \langle v^{-1} \exp - [k(v) + \gamma] R/v \rangle \quad (3.2.4)$$

In Abbildung B4 vergleichen wir diese Verteilung für den Fall $\gamma = 0$, wenn $k(v)$ durch $k(T)$, (3.1.5) angenähert wird.

$$f(R, T) = (1/4\pi R^2) \langle v^{-1} \exp - [k(T) + \gamma] R/v \rangle \quad (3.2.5)$$

Wie weiterhin in der Abbildung aufgezeigt wird, verbessert sich die quantitative Übereinstimmung für die zwei- und eindimensionale Verteilung.

Die Zeitabhängigkeit der gesamten Lumineszenz wird ohne Berücksichtigung von Wandeffekten bei niedrigen Drücken so aussehen:

$$F(t) = \left\langle \int_0^{\infty} 4\pi R^2 dR \cdot f(R, t, v) \right\rangle =$$

$$= \left\langle \exp - [k(v) + \gamma] t \right\rangle \quad (3.2.6)$$

Da die Geschwindigkeitsverteilung zu späten Zeiten von der anfänglich Maxwell'schen abweicht, wird das durch (3.2.6) beschriebene Verhalten nichtexponentiell (siehe Abbildung B5).

Aber die Näherung

$$F(t) \sim \exp - [\langle k(v) \rangle + \gamma] t = \exp - [k(T) + \gamma] t \quad (3.2.7)$$

kann für praktische Zwecke ausreichend sein, um die Quenchrage zu bestimmen. Die zweidimensionale Verteilung, die man aus (3.2.1) erhält, ist

$$f(r, t, v) = 1 / [2\pi v t (v^2 t^2 - r^2)^{\frac{1}{2}}] \cdot \exp - [k(v) + \gamma] t ; \quad (3.2.8)$$

$$r < vt$$

Andere zweidimensionale Verteilungen wie $f(r, t, T)$, $f(r, v)$, $f(r, T)$ können analytisch nicht dargestellt werden. Das trifft in verstärktem Maß für Mittelung über die Anfangsverteilungen und die Projektionen $p(x, \dots)$ zu. Ergebnisse mit dem Computer für die zeitintegrierten Verteilungen werden in Abbildung B6 gezeigt.

III.3 Abhängigkeit der Schlitzmittelung vom Druck

Von den zeitintegrierten Mittelwerten über den Schlitz wird erwartet, daß sie folgendes Verhalten zeigen, das teilweise in Abbildung B 7 wiedergegeben ist. Man kann 3 Bereiche unterscheiden, die durch die relativen Größen von mittlerer freier Weglänge λ , Radius des Zylinders r_0 und die Halbwertsbreite des Schlitzes x gegeben sind.

a) Der Bereich niederen Drucks charakterisiert durch $\lambda \gg r_0$. Hier ist die beobachtete Lumineszenz pro strahlendem Teilchen unabhängig vom Druck (oder die Lumineszenz aller Teilchen ist proportional zum Druck)

Abgesehen von Auswirkungen der Anfangsverteilung ist die relative Intensität $P(x)/P(r_0)$ nur eine Funktion von $y = x/r_0$ und wird aus (2.2.10) erhalten

$$P(x)/P(r_0) = \left(\frac{3}{\pi}\right) \left[y \cdot \ln \left\{ \frac{[(1+y^2)^{\frac{1}{2}} + 1]}{8} \right\} + \arcsin y \right] \quad (3.3.1)$$

Abbildung B 8 zeigt diese Abhängigkeit und vergleicht sie mit gerechneten Ergebnissen mit endlicher Anregungsbreite. Die Abhängigkeit von $P(x)/P(r_0)$ von x ist rein geometrisch, dh. unabhängig von physikalischen Konstanten. Es soll auch darauf hingewiesen werden, daß der Bereich niedrigen Drucks nur auf ziemlich niedrige Drücke angewendet werden kann. Bei den derzeitigen Daten ist $\lambda \sim 2,5$ cm bei 1 mtorr und $r_0 = 3$ cm. Deshalb sollte der Druck weit unterhalb 0,1 mtorr liegen.

b) Der Übergangsbereich, in dem λ in der Größenordnung von r_0 ist, aber (falls x diese Bedingung erfüllt) viel größer als x ist. Dieser Fall ist in Abbildung B 7 a, b gezeigt.

c) Der Hochdruckbereich mit $\lambda \ll x$. In diesem Fall ist die Lumineszenz völlig auf den Schlitz begrenzt und alle Kurven für große x vereinigen sich

$$P(x') \propto \langle 1/k(v) \rangle \quad \text{für } x' > x \quad (3.3.2)$$

So zerfällt die Lumineszenz pro Teilchen proportional $1/p$ (oder die Lumineszenz wird p -unabhängig). Dieser Fall ist in Abbildung B7c zu sehen.

Der Einsatz des Hochdruckbereichs wird mit abnehmendem x zu höheren Drücken wandern.

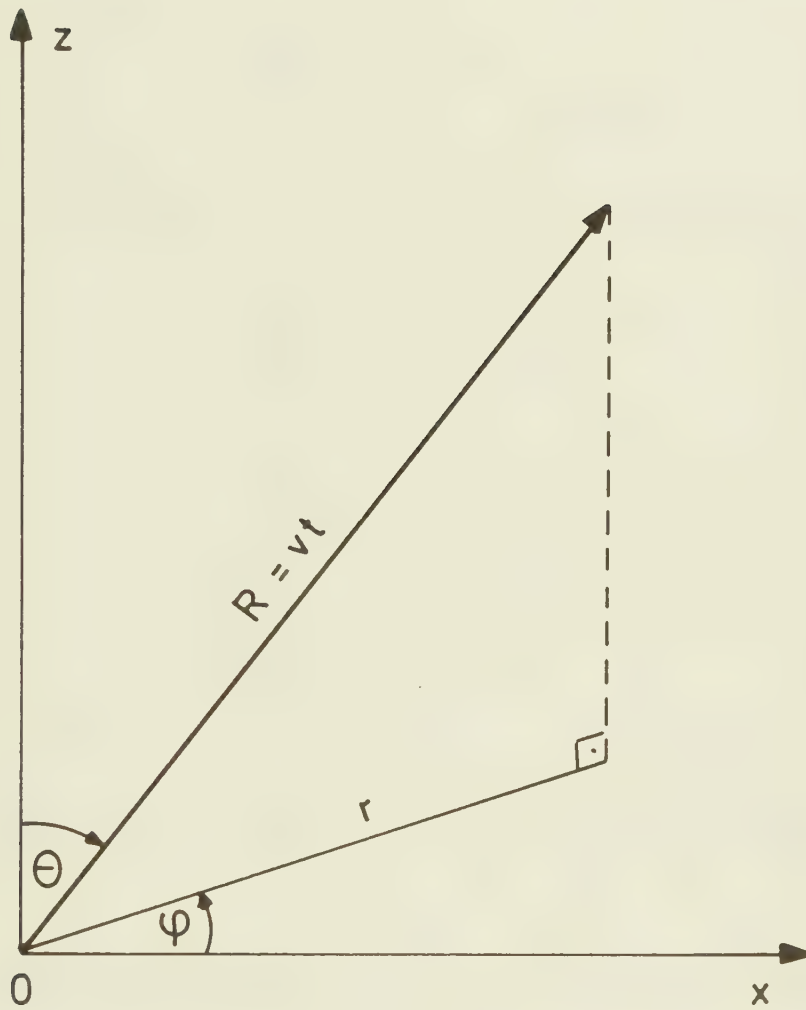


Abb.: B1

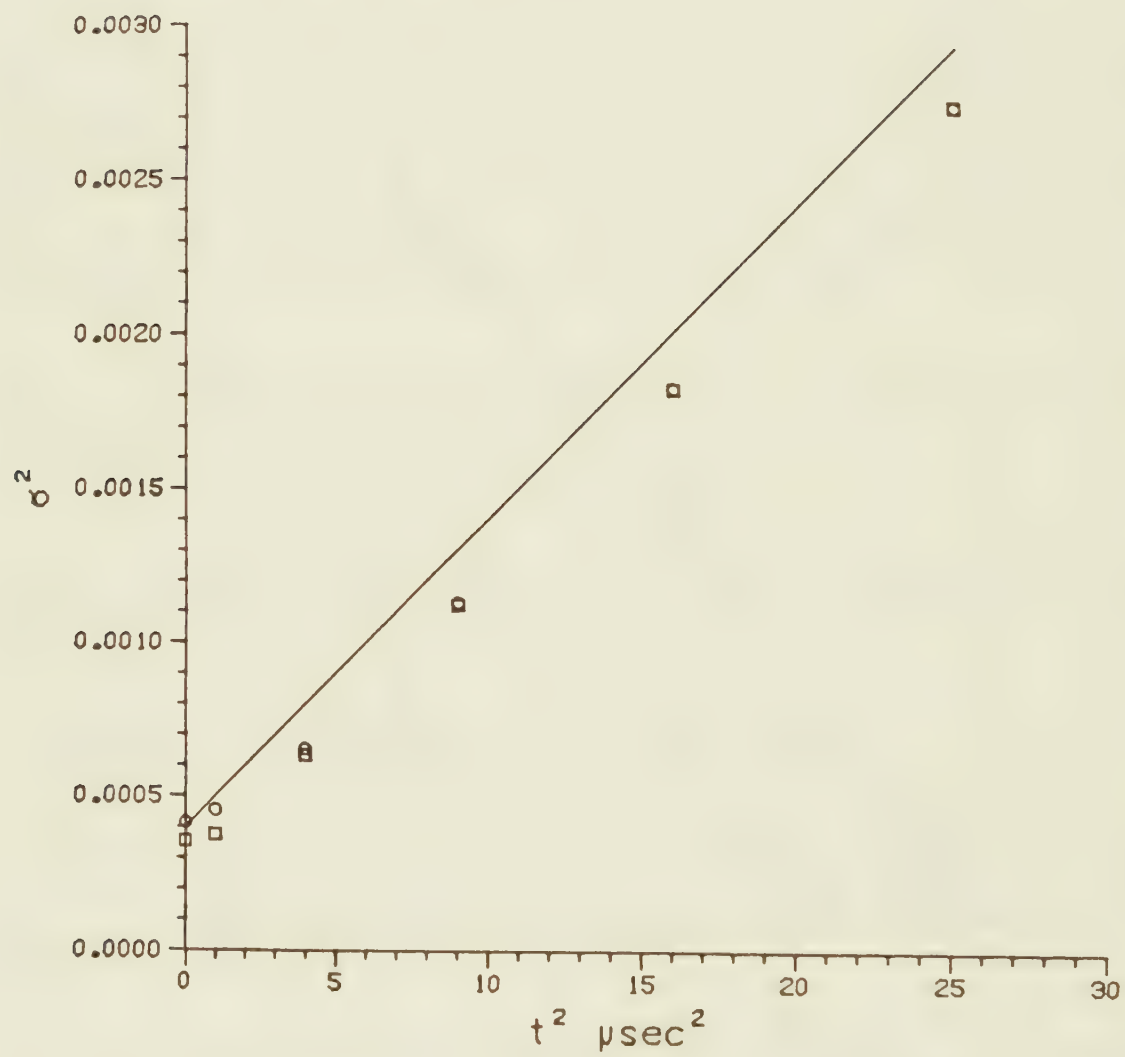


Abb.: B2a

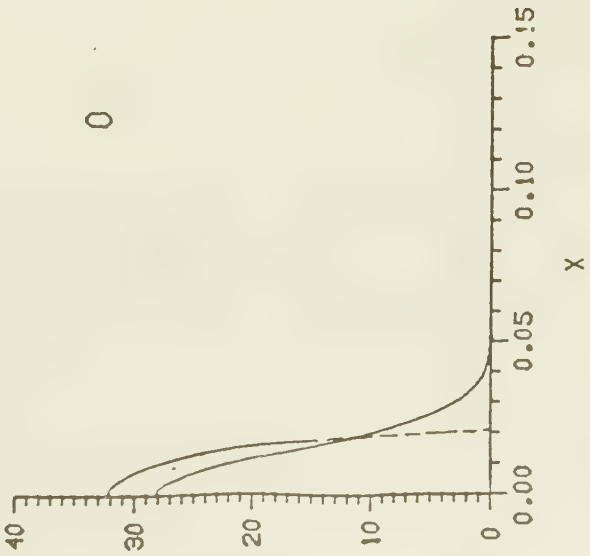
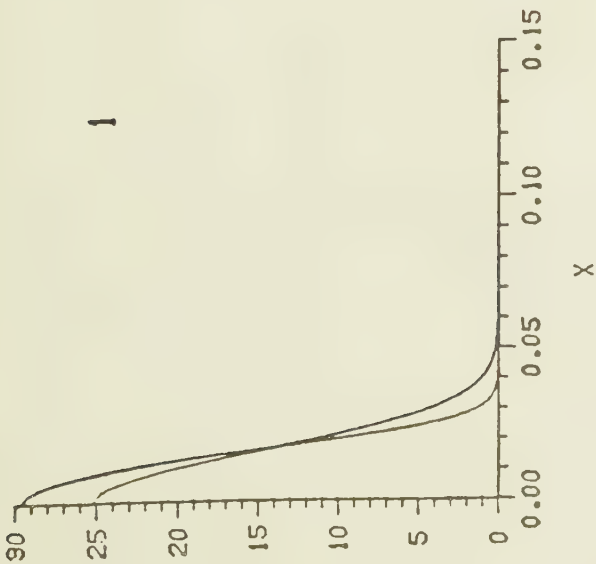
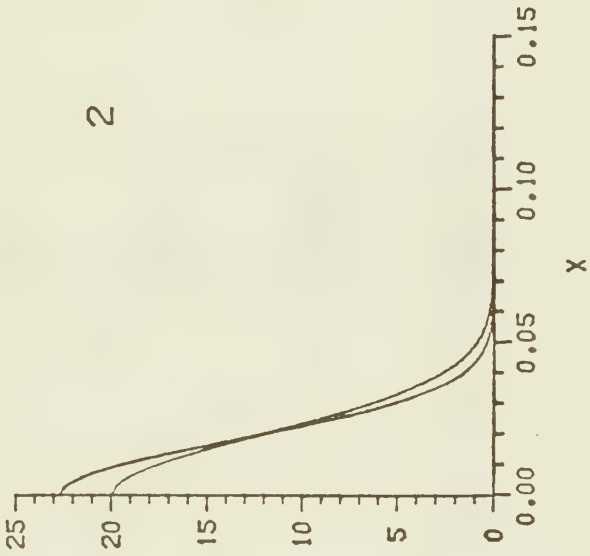
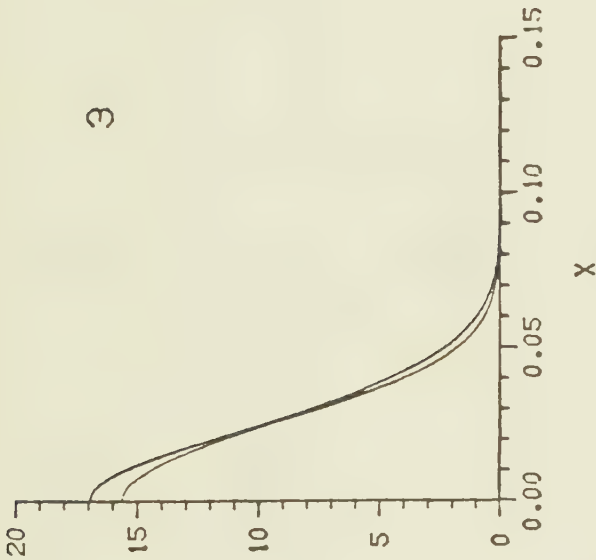
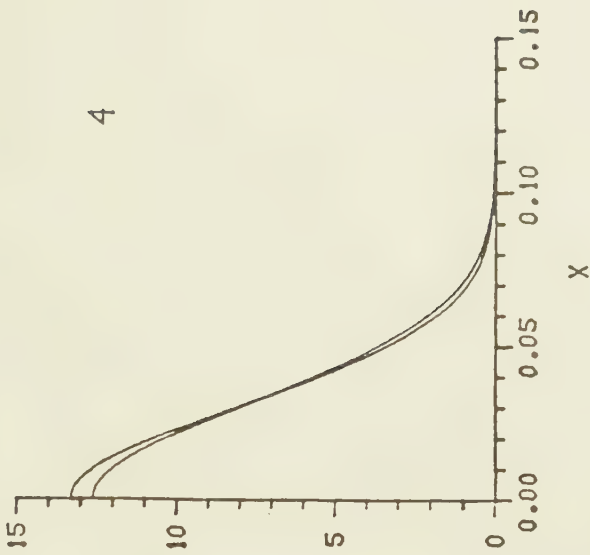
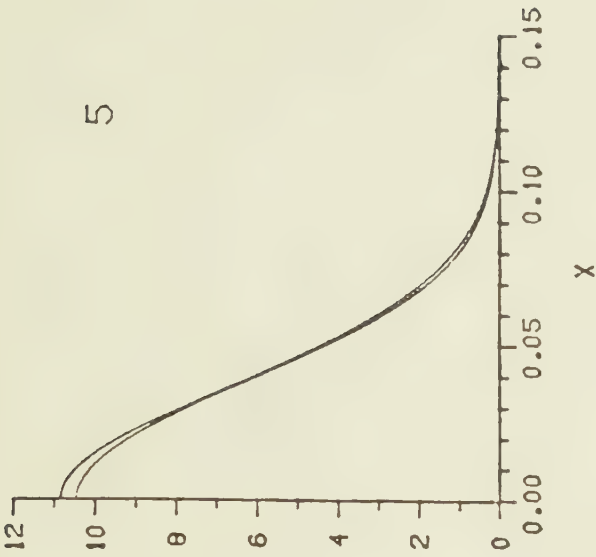


Abb.: B2b

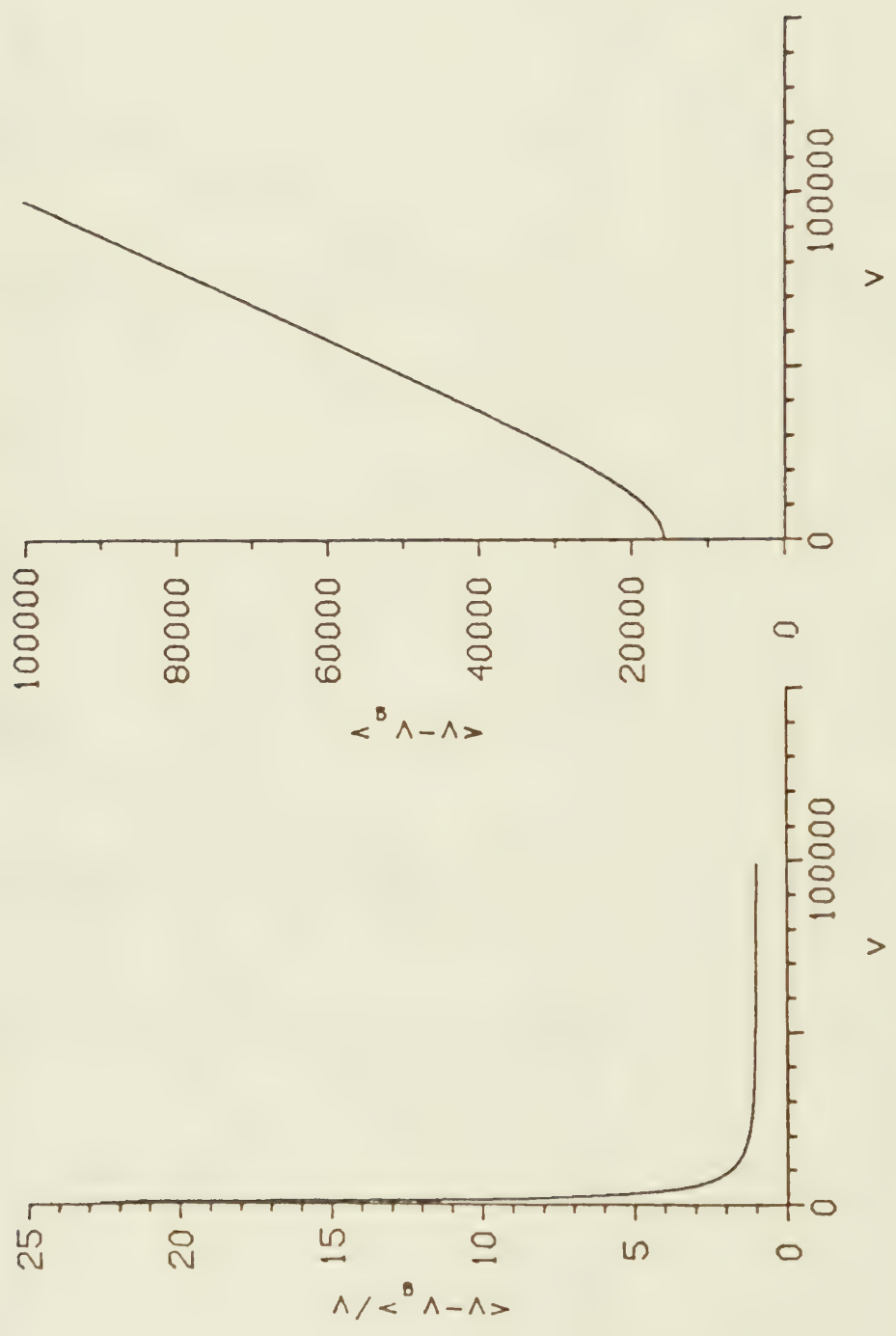


Abb.: B 3

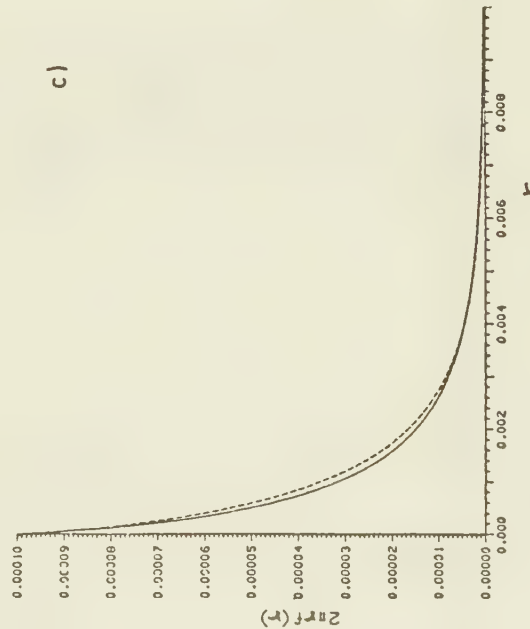
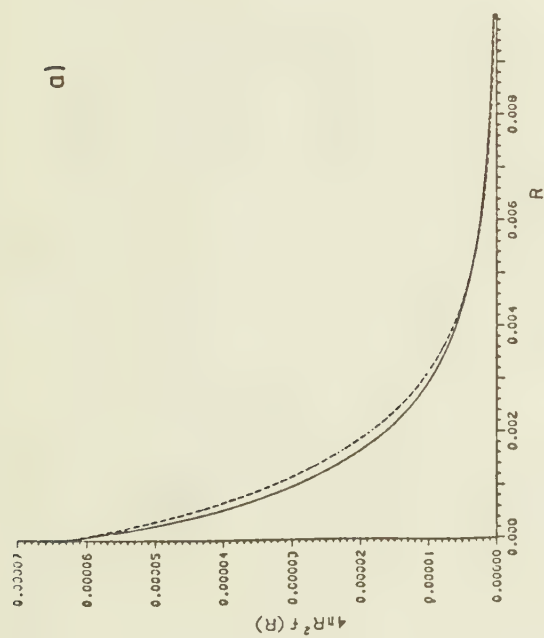
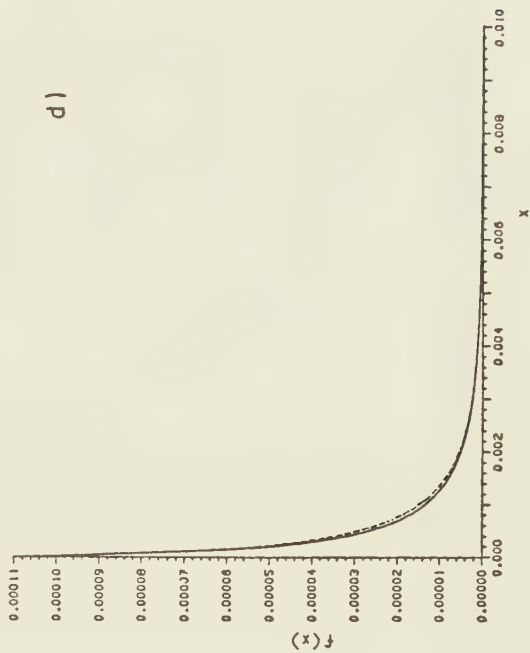


Abb.: B 4

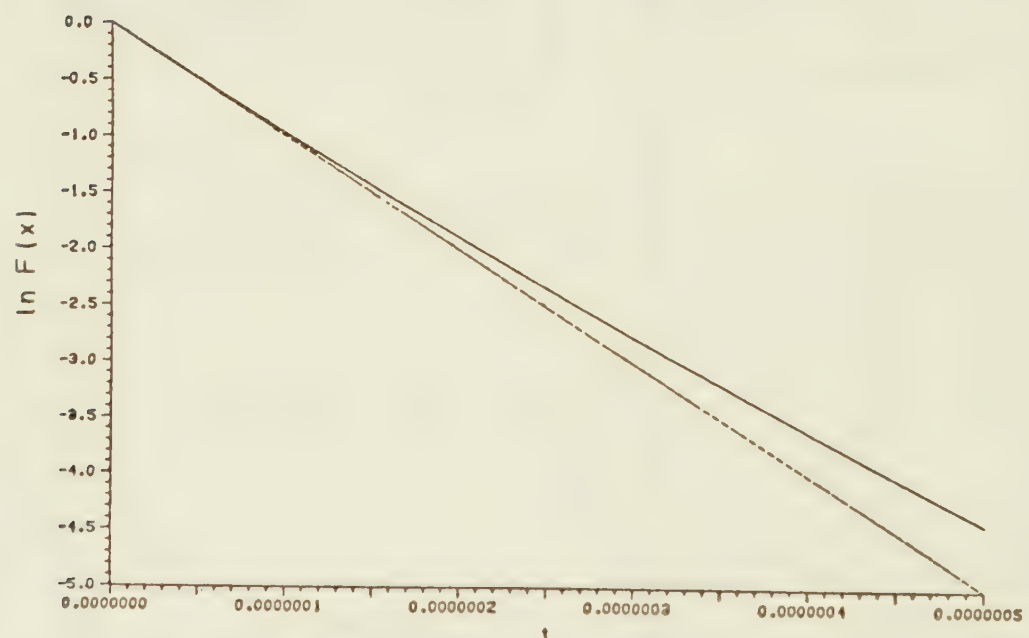
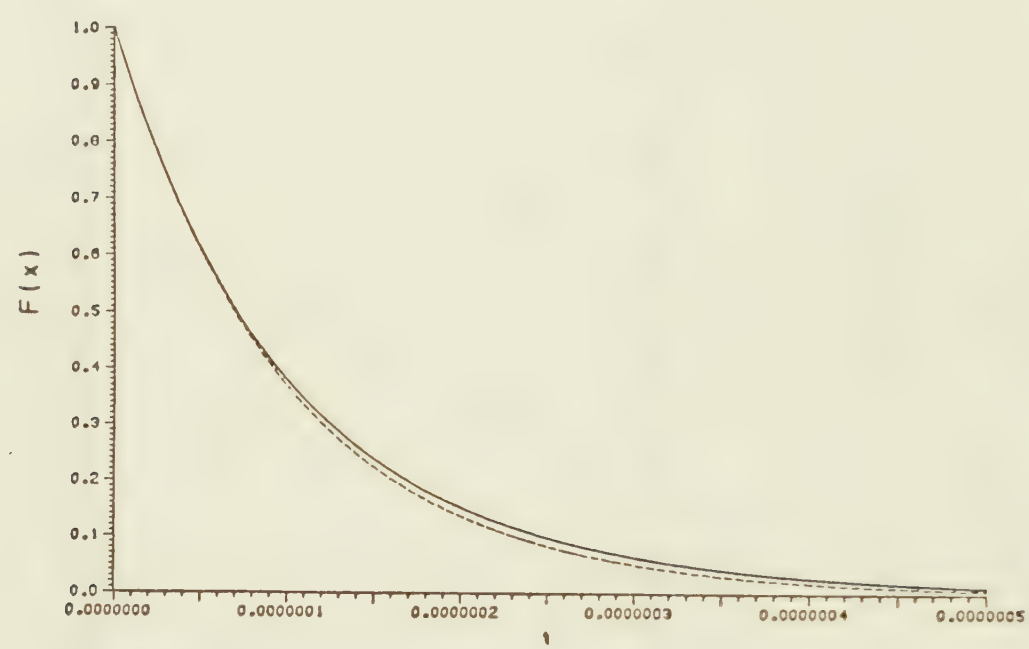


Abb.: B5

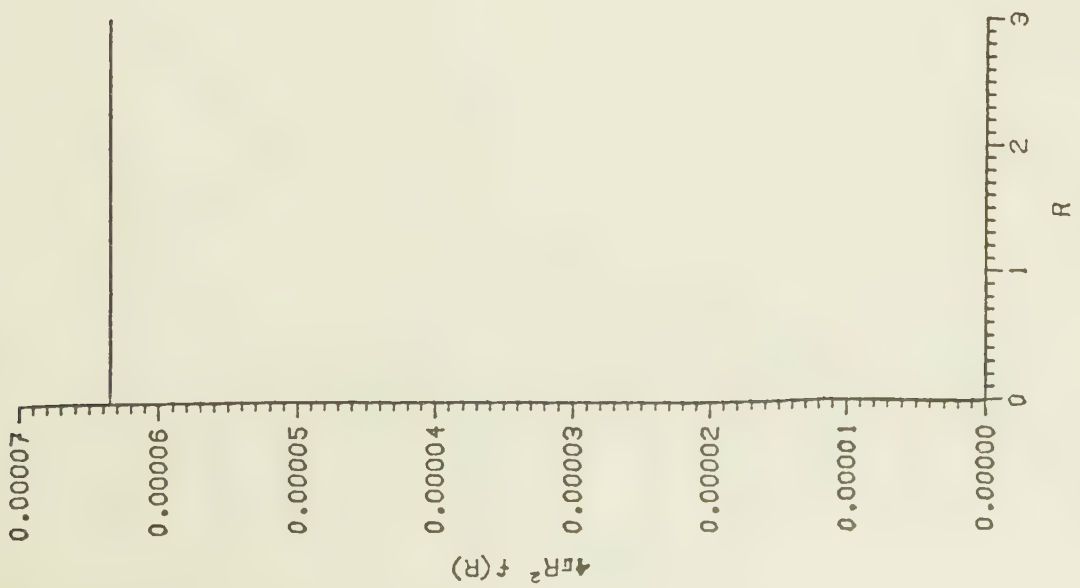
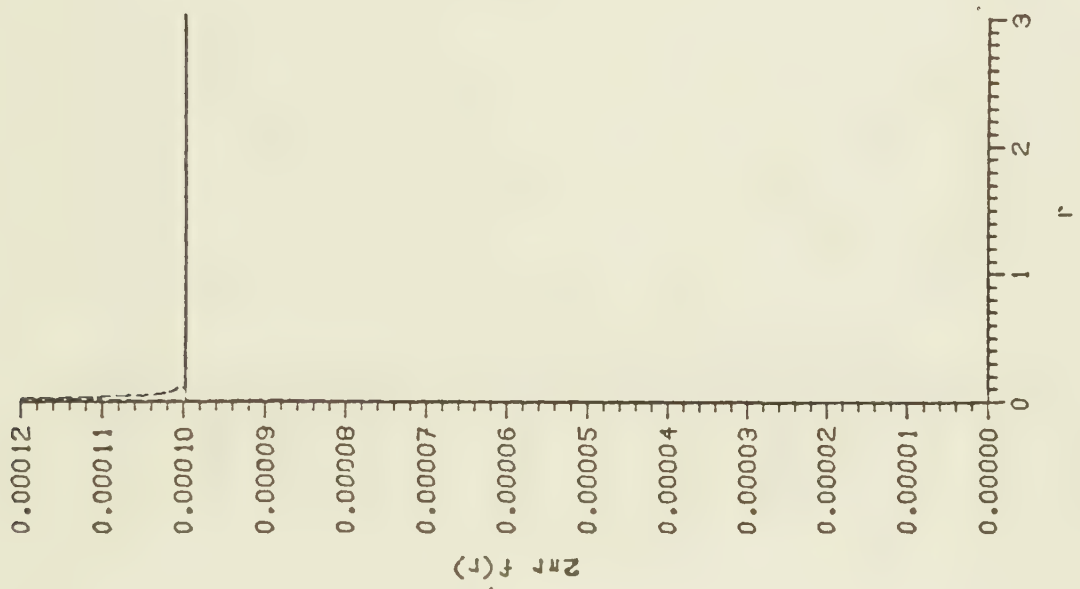
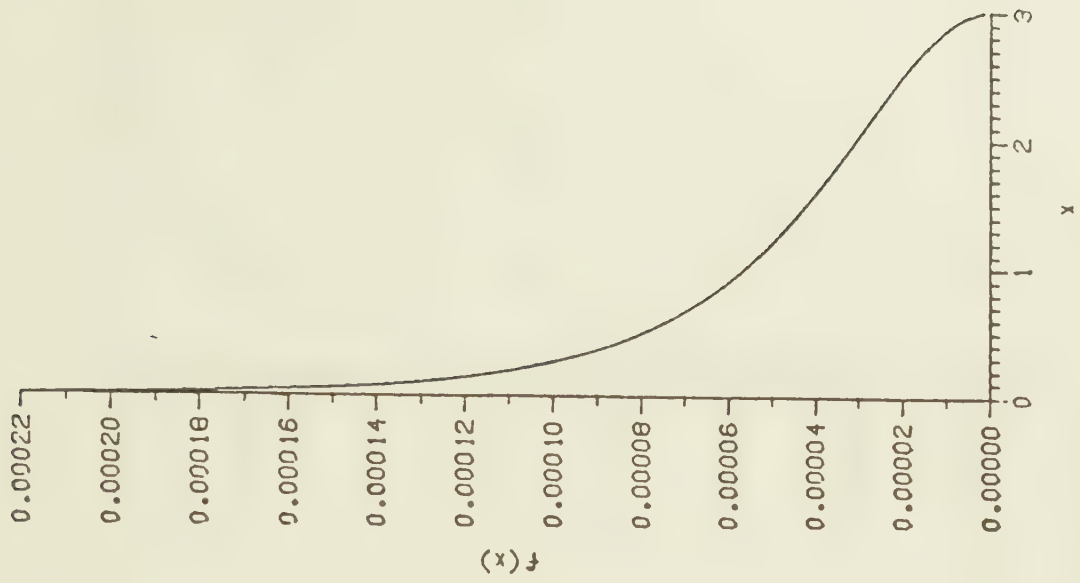


Abb.: B6a

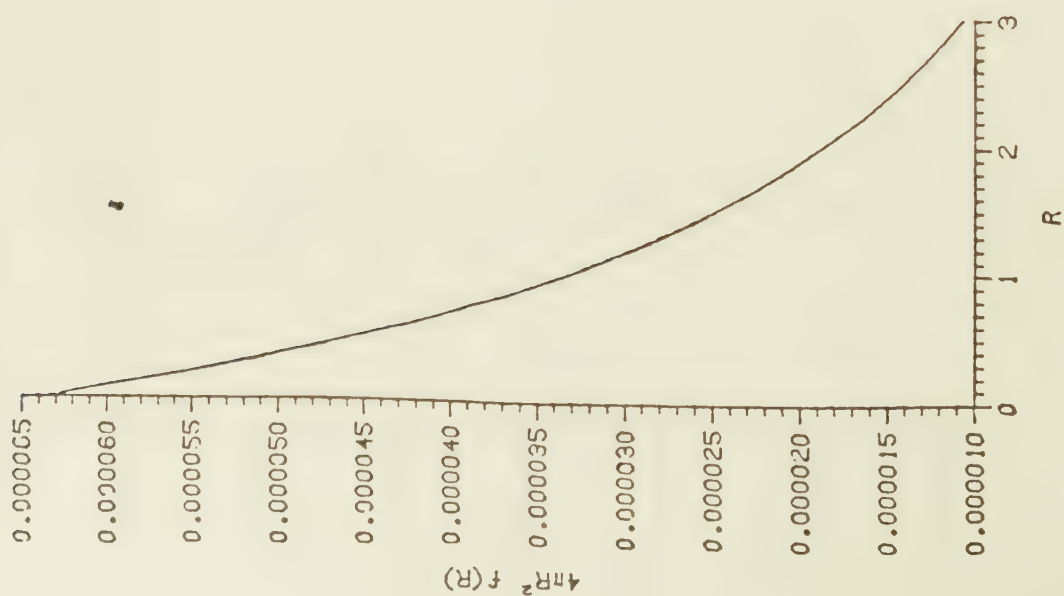
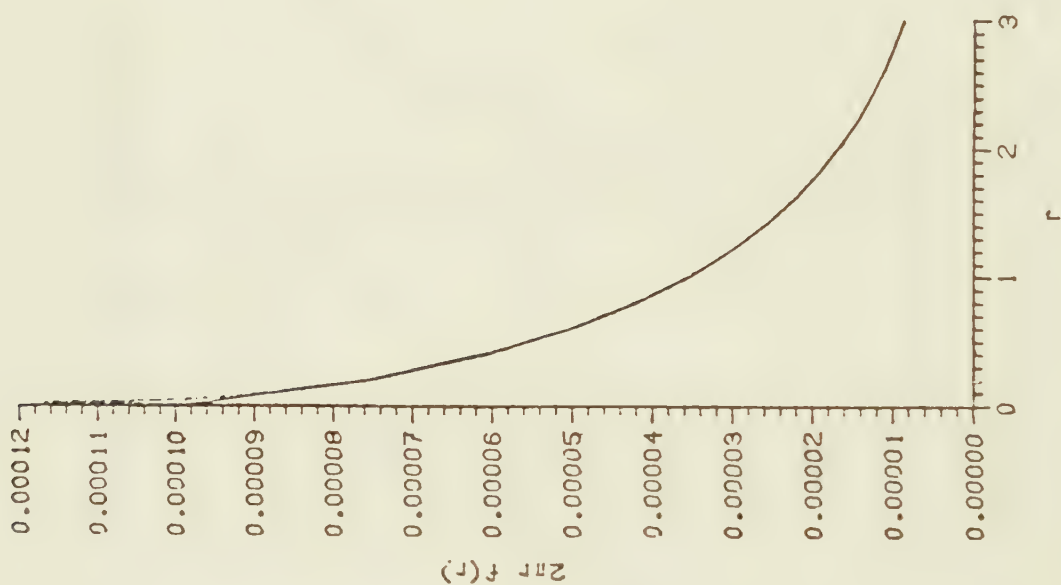
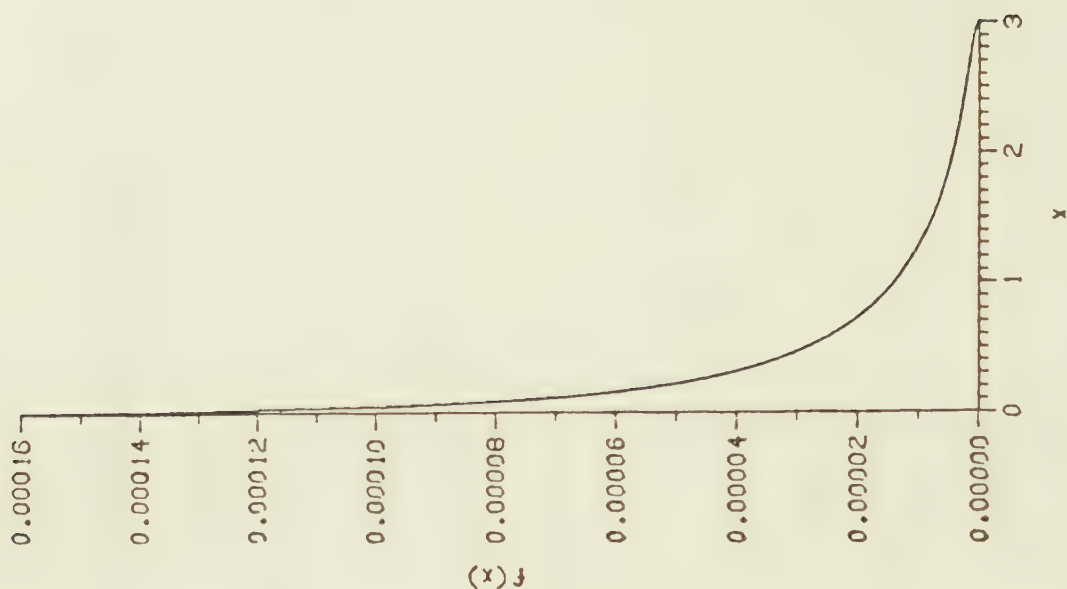


Abb.: B 5b

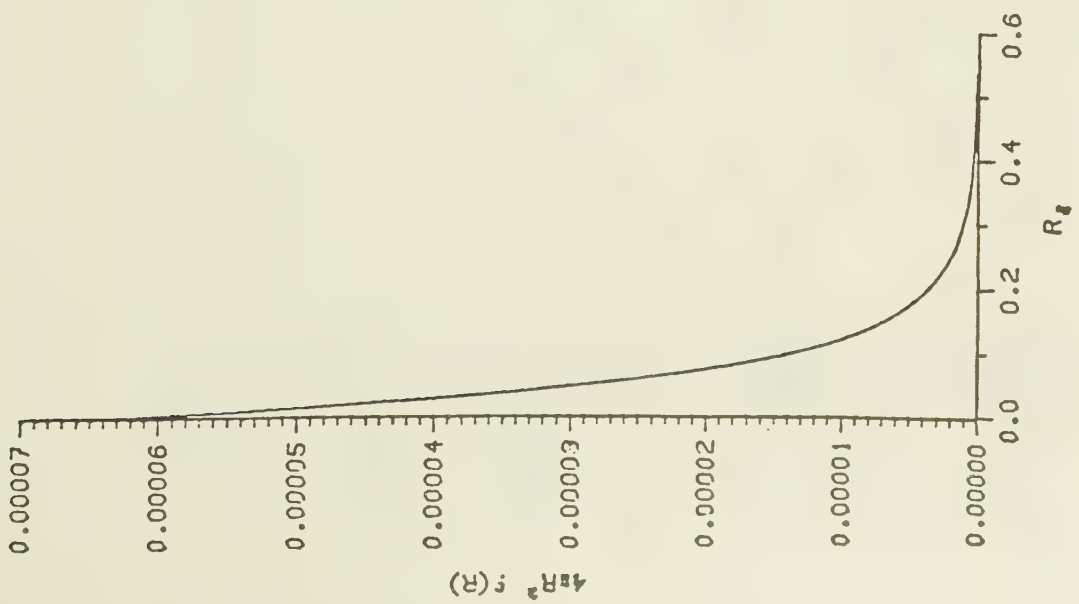
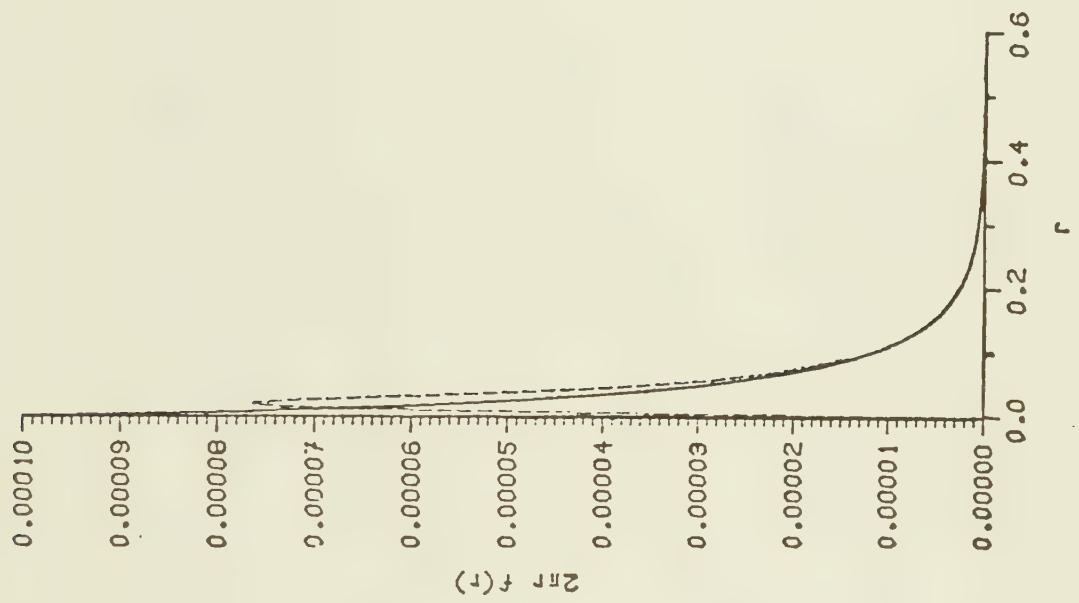
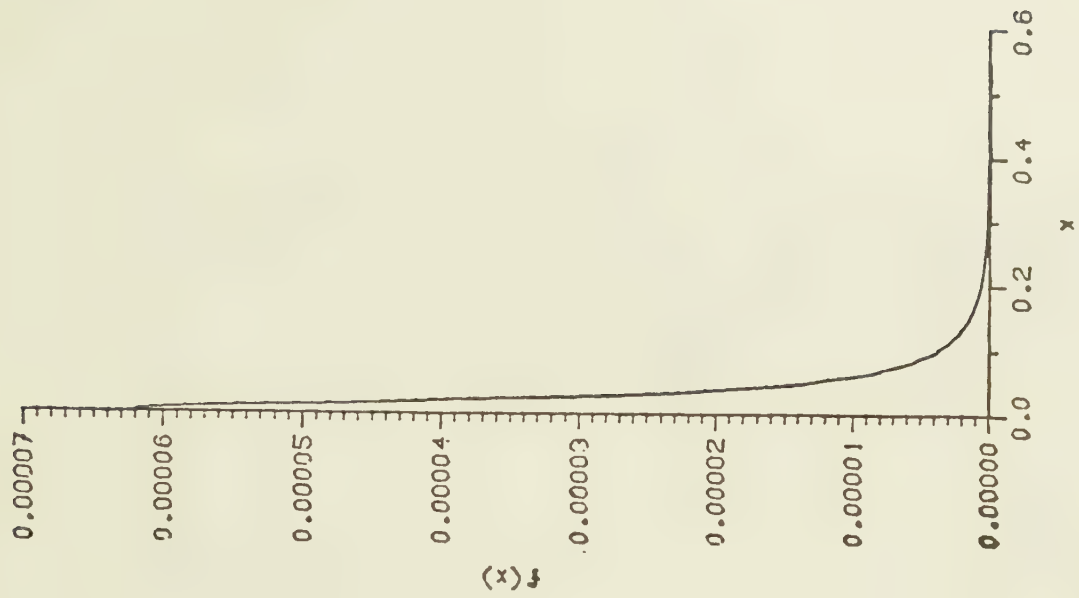


Abb.: B6c

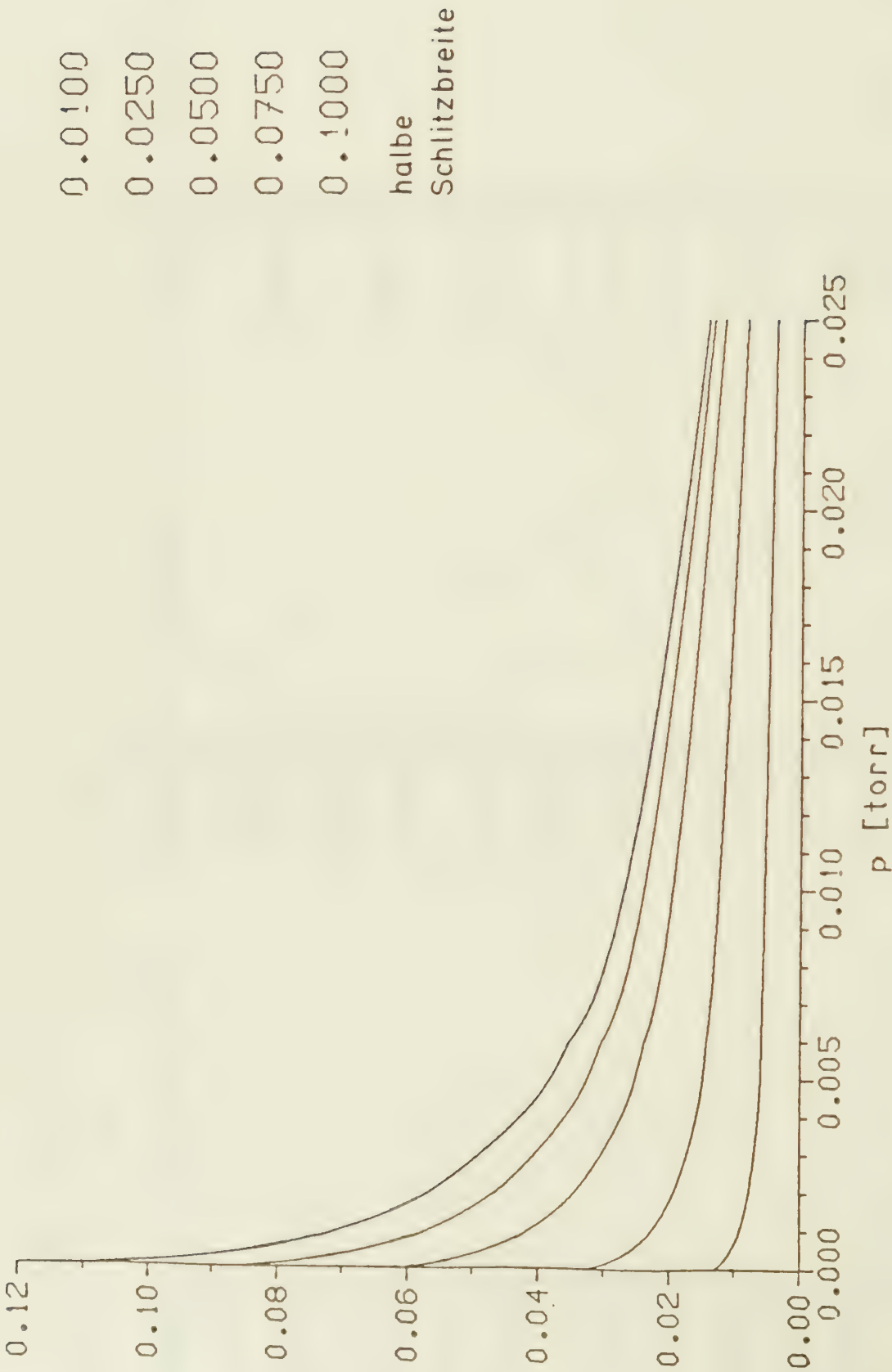


Abb.: B7a

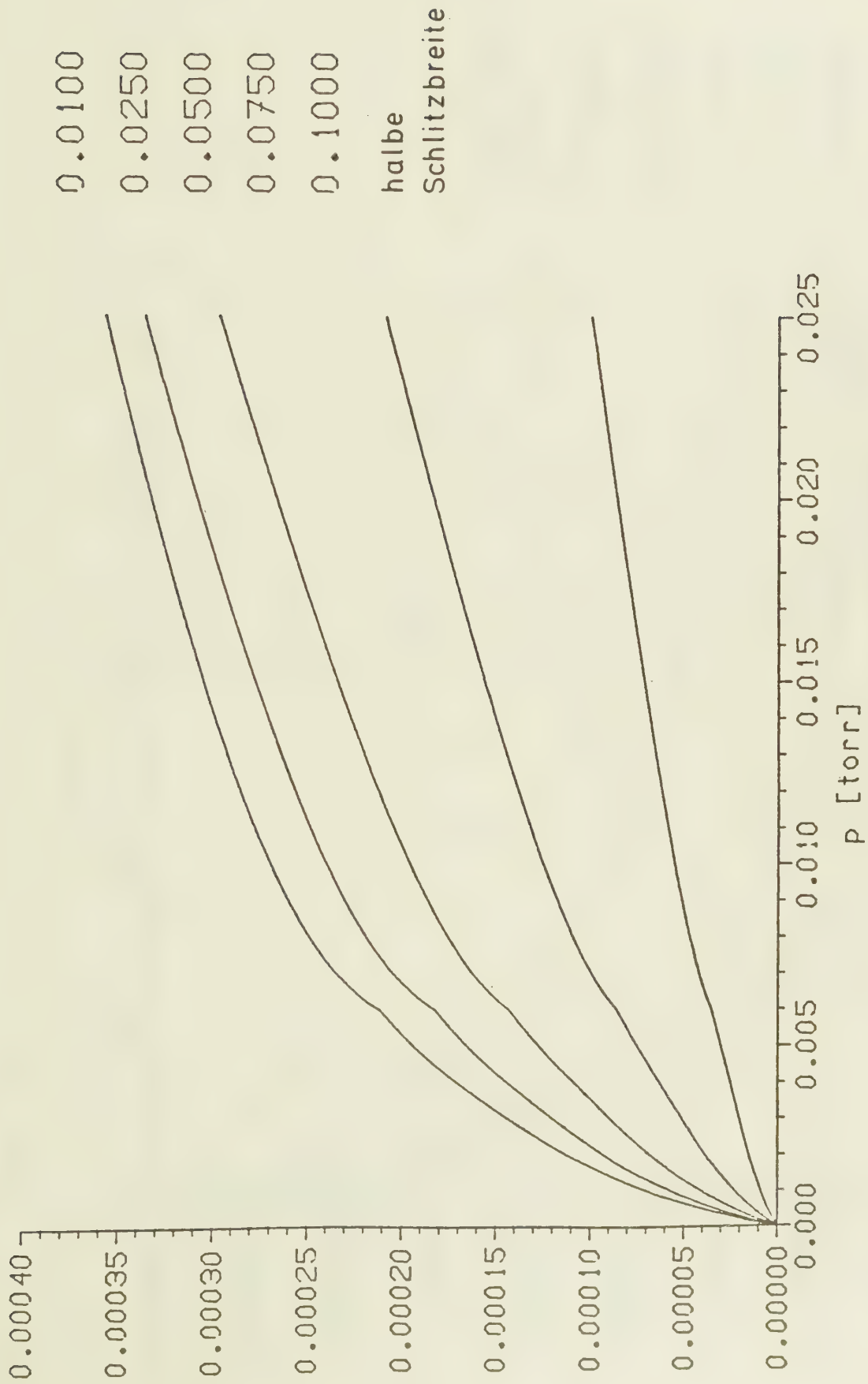


Abb.: B7b

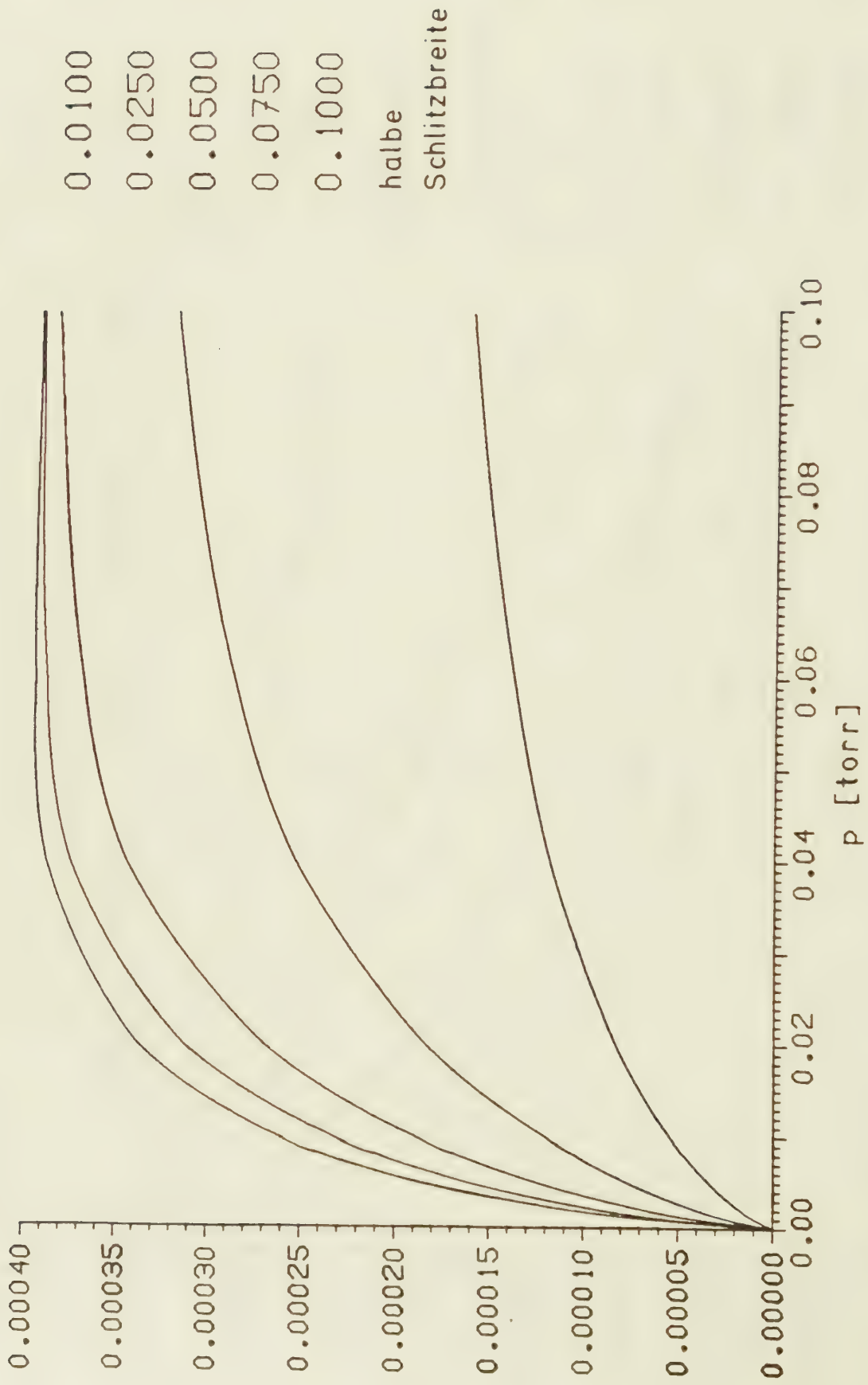


Abb.: B7c

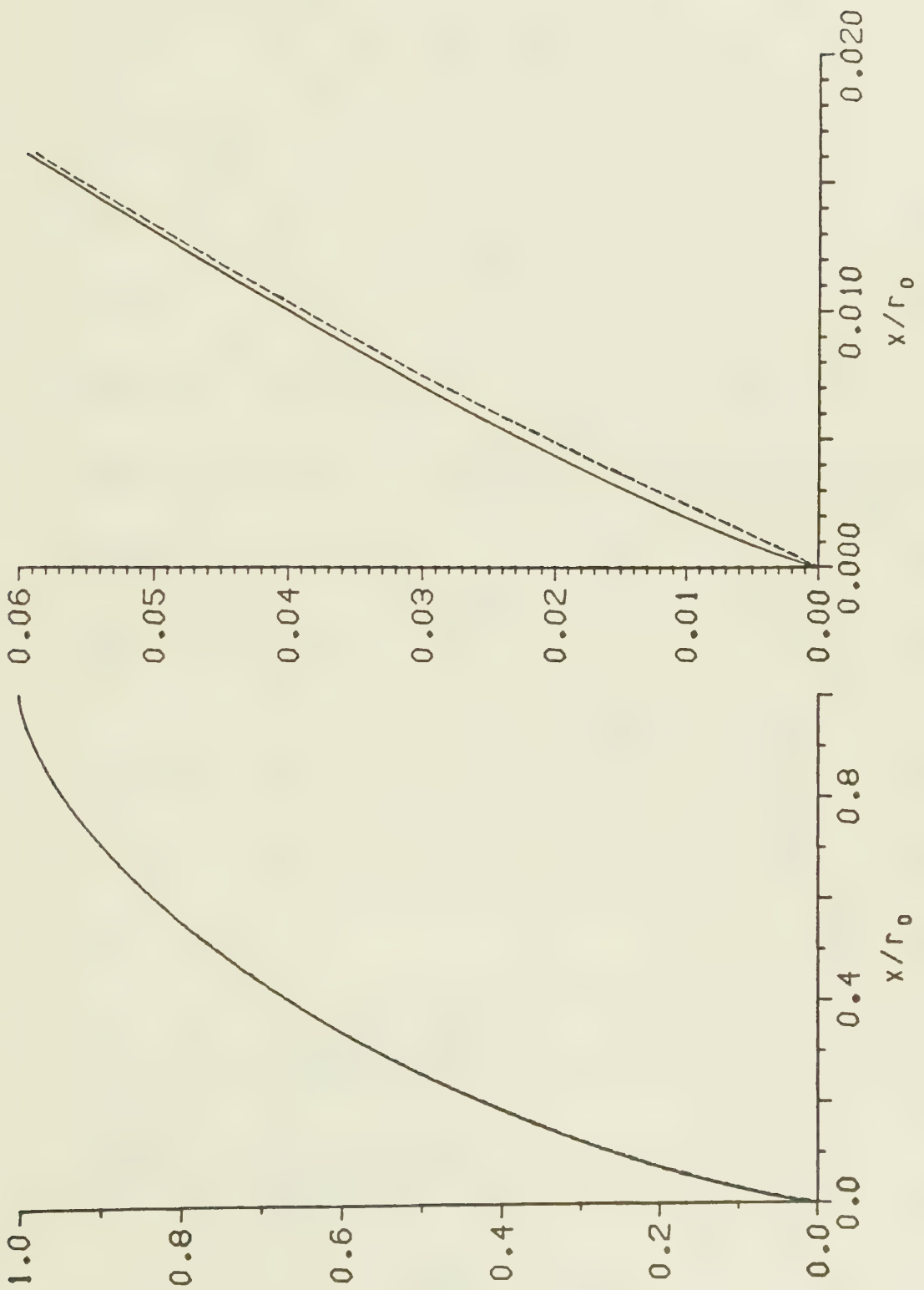


Abb.: B8

Literatur

- / 1/ C. Borde, A. Henry, L. Henry
C.R. Acad. Sci. Paris 262B, 1389 (1966)
- / 2/ V.V. Losev, V.F. Papulovskii, V.P. Tichinskii
High Energy Chem. 3, 302 (1969)
- / 3/ N.V. Karlov, Yu.N. Petrov, A.M. Prokhorov, O.M. Stel'makh
JETP Lett. 11, 135 (1970)
- / 4/ N.D. Artamonova, V.T. Platonenko, R.V. Khokhlov
Sov. Phys. JETP 31, 1185 (1970)
- / 5/ N.R. Isenor, M.C. Richardson
Appl. Phys. Lett. 18, 224 (1971)
- / 6/ N.R. Isenor, V. Merchant, R.S. Hallsworth, M.C. Richardson
Can. J. Phys. 51, 1281 (1973)
- / 7/ R.V. Ambartzumian, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov, N.V. Chekalin
JETP Lett. 20, 273 (1974)
- / 8/ J.L. Lyman, R.J. Jensen, J. Rink, P. Robinson, S.D. Rockwood
Appl. Phys. Lett. 27, 87 (1975)
- / 9/ R.V. Ambartzumian, Yu.A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov
JETP Lett. 21, 171 (1975)
- /10/ S. Mukamel, J. Jortner
J. Chem. Phys. 65(12), 5204 (1976)
- /11/ M. Quack
J. Chem. Phys. 69(3), 1282 (1978)
- /12/ W. Fuß
Chem. Phys. 36, 135 (1979)
- /13/ J. Troe
J. Chem. Phys. 73(7), 3205 (1980)
- /14/ A. Ben-Shaul, Y. Haas, K.L. Kompa, R.D. Levine
Lasers and Chemical Change, Springer Verlag, Berlin (1981)
- /15/ V.S. Letokhov
Nonlinear Laser Chemistry, Springer Verlag, Berlin (1983)
- /16/ R.V. Ambartzumian, Yu.A. Gorokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzki,
N.P. Furzikov
Chem. Phys. Lett. 45(2), 231 (1977)
- /17/ R.V. Ambartzumian, G.N. Makarov, A.A. Puretzki
JETP Lett. 28, 696 (1978)

- /18/ J.L. Roebber, R.N. Wiener, C.A. Russel
J. Chem. Phys. 60(8), 3166 (1974)
- /19/ K.M. Swift, E.R. Bernstein
J. Chem. Phys. 74(11), 5981 (1981)
- /20/ A. Langseth, B. Qviller,
Z. f. Phys. Chem. 27/28, 79 (1934/35)
- /21/ T.M. Dunn, A.M. Francis
J. Mol. Spectrosc. 25, 86 (1968)
- /22/ M. Spoliti, J.H. Thirtle, T.M. Dunn
J. Mol. Spectrosc. 52, 146 (1974)
- /23/ J.R. McDonald
Chem. Phys. 9, 423 (1975)
- /24/ R.S. McDowell, M. Goldblatt
Inorg. Chem. 10(3), 625 (1971)
- /25/ R.S. McDowell, K. Fox
J. Chem. Phys. 69, 1513 (1978)
- /26/ R.S. McDowell, L.J. Radziemski, H. Flicker, H.W. Galbraith,
R.C. Kennedy, N.G. Nereson, B.J. Krohn, J.P. Aldridge,
J.D. King, K. Fox
J. Chem. Phys. 69, 1513 (1978)
- /27/ J.A. Blazy, D.H. Levy
J. Chem. Phys. 69, 2901 (1978)
- /28/ E.L. Varette, A. Müller
Spectrochimica Acta 34A, 895 (1978)
- /29/ W.E. Hobbs
J. Chem. Phys. 28, 1220 (1958)
- /30/ S. Mukamel, J. Jortner
J. Chem. Phys. 65(2), 5204 (1976)
- /31/ M. Quack
J. Chem. Phys. 69(3), 1282 (1978)
- /32/ D.M. Larsen, N. Bloembergen
Opt. Commun. 17, 254 (1976)
- /33/ D.M. Larsen
Opt. Commun. 19, 404 (1976)
- /34/ R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov,
G.N. Makarov, A.A. Puretzki
Sov. Phys. JETP 44(2), 231 (1976)

- /35/ R.V. Ambartzumian, Y.A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov
JETP Lett. 23, 22 (1976)
- /36/ E.R. Grant, P.A. Schulz, A.S. Sudbo, Y.T. Lee
Phys. Rev. Lett. 40, 115 (1978)
- /37/ J. Black, P. Kolodner, M.J. Shultz, E. Yablonovitch,
N. Bloembergen
Phys. Rev. Lett. 40, 115 (1978)
- /38/ N. Bloembergen, E. Yablonovitch
Physics today 31, 23 (1978)
- /39/ P.J. Robinson, K.A. Holbrook
Unimolecular Reactions, Wiley, New York (1972)
- /40/ A. Nitzan, J. Jortner
J. Chem. Phys. 71(8), 3524 (1979)
- /41/ A. Nitzan, J. Jortner
Chem. Phys. Lett. 60(1), 1 (1978)
- /42/ J.W. Hudgens, J.L. Durant, D.J. Bogan, R.A. Coveleskie
J. Chem. Phys. 70(12), 5906 (1979)
- /43/ J. Nieman, A.M. Ronn
Opt. Engineering 19(1), 40 (1980)
- /44/ G.L. Wolk, R.E. Weston
J. Chem. Phys. 73(4), 1649 (1980)
- /45/ R.V. Ambartzumian, G.N. Makarov, A.A. Puretzki
Appl. Phys. 22, 77 (1980)
- /46/ C.K. Rhodes, ed., "Excimer Lasers" in "Topics in Applied
Physics", Vol. 30, Springer Verlag, Berlin (1979)
- /47/ D.C. Tyte "Carbon Dioxide Lasers" in "Advances in Quantum
Electronics" e.d. D.W. Goodwin, Academic Press, London (1970)
- /48/ de Vos, Physica 20, 690 (1954)
- /49/ R.V. Ambartzumian, G.N. Makarov, A.A. Puretzki
Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 28(11), 696 (1978)
- /50/ A.A. Makarov, G.N. Makarov, A.A. Puretzki, V.V. Tyakht
Appl. Phys. 23, 391 (1980)
- /51/ R.V. Ambartzumian, V.S. Letokhov, G.N. Makarov, A.A. Puretzki
Opt. Comm. 25(1), 69 (1978)
- /52/ R.V. Ambartzumian, G.N. Makarov, A.A. Puretzki
Opt. Comm. 27(1), 79 (1978)

- /53/ E.R. Grant, M.J. Coggiola, Y.T. Lee, P.A. Schulz, Aa.S. Sudbo,
Y.R. Shen
Chem. Phys. Lett. 52(3), 595 (1977)
- /54/ J.C. Stephenson, D.S. King
J. Chem. Phys. 69(4), 1485 (1978)
- /55/ R.N. Zare, R.B. Bernstein
Physics today 33, 43 (1980)
- /56/ Th. van Kleeef, P. Klinkenberg
Physica 27, 83 (1961)
- /57/ I. Barin, O. Knacke
Thermochemical properties of inorganic substances
Springer Verlag, Berlin (1973)
- /58/ J.G. Dillard, R.W. Kiser
J. Phys. Chem. 69(11), 3893 (1965)
- /59/ A.B. Nikolskii, A.N. Ryabov
Russ. J. inorg. Chem. 1, 1 (1965)
- /60/ R.V. Ambartzumian, N.P. Furzikov, Yu.A. Gorokhov, V.S. Letokhov,
G.N. Makarov, A.A. Puretzki
Opt. Lett. 1(1), 22 (1977)
- /61/ R.V. Ambartzumian, I.N. Knyazev, V.V. Lobko, G.N. Makarov,
A.A. Puretzki
Appl. Phys. 19, 75 (1979)
- /62/ V.N. Bagratashvili, I.N. Knyazev, V.S. Letokhov, V.V. Lobko
Opt. Commun. 18, 525 (1976)
- /63/ J.M. Kelly, C. Long, R. Bonneau
J. Phys. Chem. 87, 3344 (1983)
- /64/ D.P. Gerrity, L.J. Rothberg, V. Valda
J. Phys. Chem. 87, 2222 (1983)
- /65/ Z. Karny, R. Naaman, R.N. Zare
Chem. Phys. Lett. 59(1), 33 (1978)
- /66/ L. Hellner, J. Masanet, C. Vermeil
Nonv. J. Chimie 3(12), 721 (1979)
- /67/ P.C. Engelking
Chem. Phys. Lett. 74(2), 207 (1980)
- /68/ J. Krasinski, S.H. Bauer, K.L. Kompa
Opt. Comm. 35(3), 363 (1980)
- /69/ N. Ohmichi, J. Silberstein, R.D. Levine
Chem. Phys. Lett. 84(2), 228 (1981)

- /70/ D.V. Horak, J.S. Winn
J. Phys. Chem. 87, 265 (1983)
- /71/ R. Mavrodineanu, H. Boitex
Flame Spectroscopy
J. Wiley, London (1965)
- /72/ K.J. Laidler
Reaktionskinetik
BI-Taschenbuch (1970)
- /73/ K.J. Laidler
Theories of Chemical Reaction Rates
McGraw-Hill Book Company (1969)
- /74/ K.J. Laidler
Chemical Kinetics
TATA McGraw-Hill Publishing Company LTD., New Delhi (1982)
- /75/ G.D.Flesch, R.M. White, H.J. Svec
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 3, 339 (1969)
- /76/ R.T. Grimley, R.P. Burns, M.G. Inghram
J. Chem. Phys. 34(2), 664 (1961)
- /77/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 8. Auflage
Osmium Systemnummer 66, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1935)
- /78/ T.A. Watson, M. Manger, C. Wittig, M. Levy
J. Phys. Chem. 85, 754 (1981)
- /79/ W. Brunner, H. Paul
Opt. Comm. 12(3), 252 (1974)
- /80/ W. Brunner, H. Paul
Annalen d. Phys. 32(5), 366 (1975)
- /81/ V.M. Baev, T.P. Belikova, E.A. Sviridenkov, A.F. Suchkov
Sov. Phys. JETP 47(1), 21 (1978)
- /82/ G.O. Brink
Opt. Comm. 32(1), 123 (1980)
- /83/ W. Brunner, H. Paul
Opt. Quantum Electronics 12, 393 (1980)
- /84/ V.R. Mironenko, V.I. Yudson
Opt. Comm. 34(3), 397 (1980)
- /85/ E.N. Antonov, A.A. Kachanov, V.R. Mironenko, T.V. Plakhotnik
Opt. Comm. 46(2), 126 (1983)
- /86/ G.O. Brink, H.S. Lakkaraju
Opt. Comm. 29(1), 95 (1979)
- /87/ P. Kumar, G.O. Brink, S. Spence, H.S. Lakkaraju
Opt. Comm. 32(1), 129 (1980)

Danksagung

Ich möchte allen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

- Herrn Prof. Dr. K.L. Kompa und Herrn Prof. Dr. H. Walther für die stete Anregung und Förderung dieser interessanten Arbeit.
- Herrn Dr. H. Schröder für das Engagement, die Hilfe und Kritik während der gesamten Dauer.
- Herrn Dr. F. Rebentrost für den Einsatz bei der theoretischen Unterstützung, vor allem der Flugzeitmethode.
- Herrn Dr. W. Fuß für anregende Diskussionen.
- Herrn Aigner, Herrn Hartmann und Herrn Maier sowie der Werkstatt für die technische Hilfestellung.
- Frau B. Seeberg, Frau I. Böckmann und vor allem Frau I. Hecht für die Mühe, das Manuskript in diese ordentliche Form zu bringen.
- Frau J. Pfister für das sorgfältige Anfertigen der Zeichnungen.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ein gutes Klima während der gesamten Arbeitsdauer.

Lebenslauf

Name: Herbert Lamprecht
Geburtsdatum: 22.2.1954
Geburtsort: Landsberg/Lech
Eltern: Simon Lamprecht
Thekla Lamprecht geb. Wallner

Ausbildung:

1960 - 1964 Grundschule Landsberg
1964 - 1973 Gymnasium Landsberg
Juni 1973 Abitur
1974 - 1981 Studium Physik, Diplom an der Technischen Universität
München
Juni 1981 Diplom-Hauptprüfung in Physik
1981 - 1984 Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität
München bzw. am Max-Planck-Institut für Quantenoptik
Garching

